

# **Descarbonização em Processos de Elevada Intensidade Energética na Indústria. Estudo de Alternativas.**

**VLADIMIR OLEGOVICH EVSKIN PINTO DA SILVA**  
(Licenciado em Saúde Ambiental)

Trabalho de Projeto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientador:

Doutor João Miguel Alves da Silva

Júri:

Presidente: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Vogais:

Doutor João Fernando Pereira Gomes

Doutor João Miguel Alves da Silva

**Dezembro de 2024**

# **Descarbonização em Processos de Elevada Intensidade Energética na Indústria. Estudo de Alternativas.**

**VLADIMIR OLEGOVICH EVSKIN PINTO DA SILVA**  
(Licenciado em Saúde Ambiental)

Trabalho de Projeto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientador:

Doutor João Miguel Alves da Silva, (ISEL)

Júri:

Presidente: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos, (ISEL)

Vogais:

Doutor João Fernando Pereira Gomes, (ISEL)

Doutor João Miguel Alves da Silva, (ISEL)

**Dezembro de 2024**

Aos meus avós.

*“Nada é para sempre, dizemos, mas há momentos que parecem ficar suspensos, pairando sobre o fluir inexorável do tempo.”*

**José Saramago (1922-2010)**



## Agradecimentos

O desenvolvimento deste trabalho só foi possível graças ao contributo de várias pessoas que estiveram presentes na minha vida durante este percurso, assim sendo, dedico a essas mesmas pessoas os seguintes parágrafos.

Quero primeiramente agradecer ao meu orientador, o professor João Silva, sem o qual a elaboração deste trabalho não seria possível. Agradeço a paciência que teve durante todos os meus devaneios nas diversas reuniões, pelo apoio em todas as questões que surgiam e a disponibilidade que sempre teve.

De seguida quero agradecer a todos os docentes do Mestrado de Engenharia da Qualidade e Ambiente que me muniram de conhecimentos e competência que levei para este trabalho e que (tento) transpor na minha vida profissional.

Um especial obrigado a Marta Amaral por todo o apoio durante o desenvolvimento do trabalho. Agradeço também a Andreia Silva, ao Hugo Olmo, a Sofia Castanho e ao Tiago Alexandre que tão presentes estiveram em todo este processo e que sempre me apoiaram para a conclusão do trabalho. Para além destas pessoas, quero agradecer a todos os meus amigos que estiveram presentes e tiveram um contributo na minha vida, sem os quais certamente não teria conseguido realizar o meu percurso académico.

Não posso esquecer a Fabiana Clérigo e o Luís Fernandes, os meus camaradas de biblioteca que todos os sábados lá estavam comigo, em Sintra nos serões sem fim, dos quais nos libertávamos somente com uma ida ao café da biblioteca, para limpar as ideias, onde inevitavelmente alguém entornaria uma meia de leite. Mesmo quando a vontade de ficar em casa sem trabalhar era tão grande, lá íamos os três, apoiando-nos mutuamente. A eles um grande obrigado, por todas estas nossas peregrinações. Nestas idas ficou gravada a figura do senhor do Café, que nunca saberei o nome, mas jamais esquecerei, a ele também quero agradecer.

Não poderia de forma alguma omitir os meus colegas, com quais passei este percurso tão atribulado que foi o mestrado. Estes tiveram um profundo contributo no meu percurso académico.

Em último gostaria de agradecer a minha mãe e avós, os principais pilares da minha vida, sem os quais nada do que alguma vez almejei teria sido

possível. Tudo o que sou é graças a eles e o seu contributo na minha vida é imensurável. Por mais que tente, o meu engenho, nem o de ninguém, consegue expor por palavras o quanto eles fizeram por mim, nenhum texto seria suficiente para dizer o quão importantes eles foram para mim. Assim, cinjo-me a um simples e honesto obrigado.

## Declaração de integridade

Declaro que esta(e) dissertação / trabalho de projeto / relatório de estágio é o resultado da minha investigação pessoal e independente. O seu conteúdo é original e todas as fontes listadas nas referências bibliográficas foram consultadas e estão devidamente mencionadas no texto. Mais declaro que todas as referências científicas e técnicas relevantes para o desenvolvimento do trabalho estão devidamente citadas e constam das referências bibliográficas.

O autor

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'V. Almeida', is centered below the text 'O autor'.

Lisboa, 27 de outubro de 2024



# **Descarbonização em Processos de Elevada Intensidade Energética na Indústria. Estudo de Alternativas.**

## **Resumo**

O fenómeno das alterações climáticas tem-se agravado, podendo tornar-se irreversível. O principal gás de efeito de estufa emitido para a atmosfera é o CO<sub>2</sub>, sendo 24,2% destas emissões provenientes da indústria. As indústrias do Aço e do Cimento possuem um elevado consumo energético e são responsáveis por uma grande parcela dessas emissões, tornando prioritária a sua descarbonização para mitigar as alterações climáticas. Este trabalho tem como objetivo o estudo das alternativas para descarbonizar estas indústrias, identificar os métodos mais eficientes existentes atualmente, bem como alternativas futuras. Medidas de mitigação incluem o uso de Hidrogénio Verde, Captura de Carbono e Substituição de combustíveis. Na indústria de aço, o Hidrogénio Verde pode permitir a descarbonização total através da redução direta do minério de ferro, contudo os custos elevados e dificuldades no transporte dificulta a sua adoção. Até que a tecnologia seja viável, outras medidas, como a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, são necessárias. Simultaneamente, é essencial proceder à substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, conseguindo superar os desafios técnicos presentes relativos à utilização do hidrogénio. Na indústria cimenteira, as emissões de CO<sub>2</sub> resultam da queima de combustível e da produção de clínquer. A substituição de combustíveis por resíduos pode reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> até três vezes, bem como eliminando a necessidade de tratamento de resíduos. Contudo, o maior obstáculo é a redução das emissões na produção de clínquer, que emite CO<sub>2</sub> proveniente da reação do calcário. Alternativas incluem cimentos à base de argila calcinada, que reduzem a quantidade de clínquer no cimento, e o uso do *Looping* de Cálcio para capturar CO<sub>2</sub>, devido à sua sinergia com a produção de cimento.

Palavras-chave: Descarbonização; Indústria do Aço; Indústria Cimenteira; Hidrogénio Verde; Captura de Carbono.



# **Decarbonization of Energy Intensive Processes in Industry. Study of Alternatives.**

## **Abstract**

The phenomenon of climate change has worsened in recent years and may become irreversible. The main greenhouse gas emitted into the atmosphere is CO<sub>2</sub>, with 24.2% of these emissions coming from industrial sector. The two industries with the highest energy consumption responsible for CO<sub>2</sub> emissions are the steel and cement industries. Thus, reducing carbon emissions is a priority to mitigate the phenomenon of climate change. This work aims to study the alternatives that exist to decarbonize these industries and identify the most efficient methods currently available, as well as future alternatives. Currently, it is urgent to adopt mitigation measures in these industries, such as the use of Green Hydrogen, Carbon Capture, and alternative fuels. In the steel production industry, it is possible to use Hydrogen, potentially achieving total decarbonization through direct iron ore reduction. However, there are challenges such as the high cost of this solution and the technical requirements that make Hydrogen transport difficult, necessitating to adopt other measures until this technology becomes more reliable and available. Meanwhile it's important to capture the produced CO<sub>2</sub> and subsequently storing and using it. Simultaneously, to reduce emissions, it is essential to replace fossil fuels with renewable fuels, being the final goal to burn hydrogen as a fuel. The cement industry has two main processes contributing to CO<sub>2</sub> emissions: fuel combustion and clinker production. Fuel combustion can generate three times fewer emissions by using unwanted waste, as well as eliminating waste streams that require treatment. Reducing emissions associated with clinker production is the main obstacle to decarbonization in this industry, which directly emits CO<sub>2</sub> from limestone. It is essential to find alternatives that use less clinker, such as clay-based cements. In this paradigm, it is important to capture CO<sub>2</sub> through Calcium Looping, due to its synergy with the cement production.

Keywords: Decarbonization; Steel Industry; Cement Industry; Green Hydrogen; Carbon Capture



# Lista de Abreviaturas

## Abreviaturas

CEPCI - Chemical Engineering Plant Index

CFCs - Clorofluorocarbonetos

CH<sub>4</sub> - Metano

CO - Monóxido de Carbono

CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono

GEE - Gases Efeito de Estufa

HFC - Hidrofluorocarbonetos

H<sub>2</sub>O - Vapor de água

LC3 - Cimentos de Argila Calcinada

N<sub>2</sub>O - Óxido de Azoto

O<sub>3</sub> - Ozono

PFC - Compostos perfluorados

SF<sub>6</sub> - Hexafluoreto de enxofre

## Nota

Todos os valores mencionados no texto que se encontravam em Dólares dos Estados Unidos e Libras Esterlinas foram convertidos para Euros com a taxa de câmbio do dia 17 de outubro de 2024. A taxa de cambio utilizada foi:

1 EUR = 1,08660 USD

1 EUR = 0,83455 GBP



# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1	ENQUADRAMENTO TEÓRICO .....	2
1.2	OBJETIVO .....	4
<b>2</b>	<b>INDÚSTRIA DO AÇO</b> .....	<b>5</b>
2.1	ALTO FORNO .....	6
2.2	FORNO DE ARCO ELÉTRICO .....	7
2.3	CONSUMO DE ENERGIA NA PRODUÇÃO DE AÇO .....	7
2.4	MÉTODOS PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CARBONO .....	11
2.4.1	<i>Redução do Minério de Ferro com Hidrogénio Verde</i> .....	11
2.4.2	<i>Captura, utilização e armazenamento de carbono</i> .....	18
2.4.3	<i>Oxicombustão</i> .....	34
2.4.4	<i>Substituição dos Combustíveis</i> .....	36
2.5	DISCUSSÃO SOBRE A INDÚSTRIA DO AÇO .....	38
<b>3</b>	<b>INDÚSTRIA CIMENTEIRA</b> .....	<b>45</b>
3.1	CONSUMOS DE CIMENTO .....	48
3.2	ALTERNATIVAS AO CLÍNQUER .....	48
3.3	UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS .....	52
3.4	CAPTURE, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO .....	56
3.5	DISCUSSÃO SOBRE A INDÚSTRIA CIMENTEIRA .....	60
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>PRESPECTIVA PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>71</b>



# Índice de figuras

FIGURA 1.1 - EMISSÕES DE GASES EFEITO DE ESTUFA ENTRE 1851 E 2021 (RITCHIE <i>ET AL.</i> , 2024B). .....	2
FIGURA 1.2- EMISSÃO DE GASES DE EFEITO DE ESTUFA ENTRE 1990 E 2019 (IPCC, 2022A). .....	2
FIGURA 1.3 - EMISSÕES GLOBAIS DE CO <sub>2</sub> FÓSSIL ENTRE 1880 E 2021 (OUR WORLD IN DATA, 2023). .....	3
FIGURA 1.4 - EMISSÃO DE GASES DE EFEITO DE ESTUFA POR SETOR (RITCHIE <i>ET AL.</i> , 2024A). .....	4
FIGURA 2.1 – PROCESSO PRODUTIVO COM RECURSO AO ALTO FORNO (EUROFER, 2020). .....	6
FIGURA 2.2 – PROCESSO PRODUTIVO COM RECURSO AO FORNO DE ARCO ELÉTRICO (EUROFER, 2020). .....	7
FIGURA 2.3 – ENERGIA, EM EXAJOULES (EJ), UTILIZADA NA PRODUÇÃO DE FERRO E AÇO (IEA, 2023B). .....	8
FIGURA 2.4 - OPÇÕES PARA O TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO (HREN <i>ET AL.</i> , 2023). .....	16
FIGURA 2.5 - RESUMO VISUAL DO PROCESSO DE CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO (IEA, 2023A). .....	19
FIGURA 2.6 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (METZ <i>ET AL.</i> , 2005). .....	19
FIGURA 2.7 - POTENCIAIS LOCAIS DE ARMAZENAMENTO DE CO <sub>2</sub> (UNECE, 2021). .....	28
FIGURA 2.8 - INTERAÇÃO DE FATORES QUE INFLUENCIAM A CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE CO <sub>2</sub> NO OCEANO (METZ <i>ET AL.</i> , 2005). .....	30
FIGURA 2.9 - APLICAÇÕES PARA O CO <sub>2</sub> CAPTURADO (UNECE, 2021). .....	33
FIGURA 2.10 - CAPTURA DE CO <sub>2</sub> ATUAL E PREVISÃO DE CAPTURA ATÉ 2030 (IEA, 2024). .....	41
FIGURA 3.1 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE CIMENTO (MARMIER, 2023). .....	46
FIGURA 3.2 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO (IEA AND WBCSD, 2018). .....	48
FIGURA 3.3 - ESQUEMA DO PROCESSO DE LOOPING DE CÁLCIO (ERANS <i>ET AL.</i> , 2016). .....	57
FIGURA 3.4 - CONSTITUIÇÃO DO CIMENTO COMUM E DO CIMENTO A BASE DE ARGILA CALCINADA (SWISS AGENCY FOR DEVELOPMENT AND COOPERATION, 2022). .....	61



# Índice de tabelas

TABELA 2.1- EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FERRO (BIRAT, 2010).....	8
TABELA 2.2 - CONSUMOS FINAIS DAS MELHORES PRÁTICAS NA PRODUÇÃO DE AÇO (BERKELEY, 2007; ELZAHABY & AUSTRIAN ENERGY AGENCY, 2014).....	9
TABELA 2.3 - CONSUMO DE COMBUSTÍVEL POR PROCESSO EM INDÚSTRIA DO AÇO (SAKAMOTO & TONOOKA, 2000). .....	10
TABELA 2.4 – COLORAÇÃO E CODIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO (MAJEWSKI <i>ET AL.</i> , 2023).....	14
TABELA 2.5 – CAUSAS PARA A OCORRÊNCIA DE INCIDENTES. (VITALI <i>ET AL.</i> , 2022). ....	23
TABELA 2.6 – DISTRIBUIÇÃO DA CAUSA DOS INCIDENTES ENTRE 1994 E 2021 EM <i>PIPELINES</i> DE CO <sub>2</sub> NOS ESTADO UNIDOS DA AMÉRICA. (VITALI <i>ET AL.</i> , 2022). ....	24
TABELA 2.7 – FREQUÊNCIA DE ACIDENTES POR TIPO DE NAVIO (METZ <i>ET AL.</i> , 2005). ....	24
TABELA 2.8 – CUSTOS DE TRANSPORTE DE CO <sub>2</sub> ATRAVÉS DE NAVIO (AL BAROUDI <i>ET AL.</i> , 2021). ....	26
TABELA 2.9 – COMPARAÇÃO DE PARÂMETROS DOS DIFERENTES TIPO DE CAPTURA DE CARBONO (KHEIRINIK <i>ET AL.</i> , 2021).....	36
TABELA 3.1 – INTENSIDADE ENERGÉTICA COM AS MELHORES PRÁTICAS DISPONÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND (BERKELEY, 2007). ....	49
TABELA 3.2 – EMISSÕES DE KG DE CO <sub>2</sub> POR TONELADA DE MATERIAL (IEA AND WBCSD, 2018).....	50
TABELA 3.3 – CONSUMO ENERGÉTICO E EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> NA PRODUÇÃO DE ARGILA CALCINADA (CANCIO <i>ET AL.</i> , 2017).....	50

# 1 Introdução

As alterações climáticas têm vindo a ter uma aceleração nos últimos anos. O período entre 1983 e 2012 possivelmente terá sido o período mais quente do hemisfério norte nos últimos 1400 anos (IPCC, 2014). O aumento da temperatura tem sido mais acentuado desde 1970, em comparação com qualquer outro intervalo de 50 anos dos últimos 2000 anos. As alterações climáticas têm causado danos que rapidamente irão tornar-se irreversíveis. Os impactos podem ser observados pelas diversas alterações físicas das condições climatéricas, sendo que estas são cada vez mais atribuídas à influência humana. Estes impactos podem refletir-se no aumento da acidificação do oceano, aumento da temperatura, aumento do nível do mar, redução dos glaciares, maior número de precipitações intensas, aumento de cheias, aumento de fogos e aumento de secas (IPCC, 2022b).

A atividade humana tem sido o principal fator que tem levado à crise climática, essencialmente pela sua emissão de gases de efeito de estufa que tem sido um fator inequívoco para o aumento da temperatura média da superfície terrestre. Nunca as emissões foram tão elevadas, isto deve-se ao uso insustentável de energia, utilização e alteração dos solos, estilos de vida, padrões de consumo e produção. As alterações climáticas com a direta intervenção do homem colocam em causa as cadeias de abastecimento de água potável e comida, a saúde humana, a sociedade e economia. Comunidades mais vulneráveis que menos contribuíram para as alterações climáticas são afetadas pelas mesmas de forma desproporcional (IPCC, 2022b).

Gases de efeito de estufa (GEE) são gases que fazem parte da constituição da atmosfera, tanto naturais como antropogénicos, que absorvem e emitem radiação em comprimentos de onda específicos dentro do espectro de radiação emitido pela superfície terrestre, pela própria atmosfera e nuvens. Esta propriedade é o que causa o efeito de estufa. Os principais gases de efeito de estufa presentes na atmosfera são: Vapor de água (H<sub>2</sub>O), Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Óxido de Azoto (N<sub>2</sub>O), Metano (CH<sub>4</sub>) e Ozono (O<sub>3</sub>). Gases de efeito de estufa criados pelo homem passam pelo Hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), Hidrofluorcarbonetos (HFCs), Clorofluorcarbonetos (CFCs), e compostos perfluorados (PFCs) (IPCC, 2022a). As emissões de gases de

efeito de estufa têm aumentado drasticamente ao longo dos anos, sendo que as emissões aumentaram aproximadamente cinco vezes no século XX, como é possível verificar na Figura 1.1.

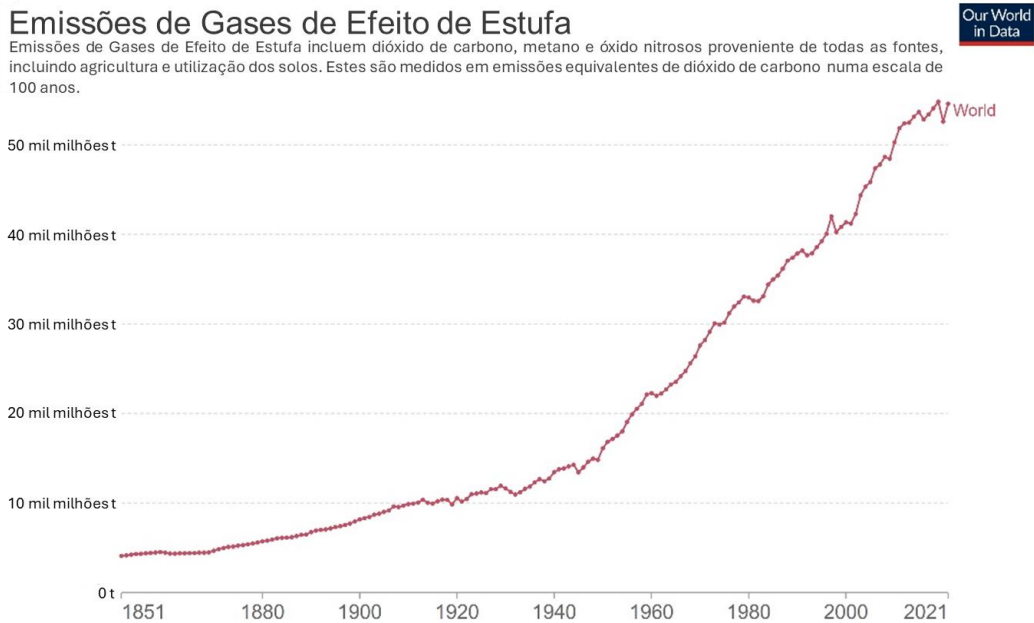


Figura 1.1 - Emissões de Gases Efeito de Estufa entre 1851 e 2021 (Ritchie *et al.*, 2024b).

## 1.1 Enquadramento Teórico

Das emissões de gases de efeito de estufa é possível verificar, na Figura 1.2, que o principal gás emitido é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A principal fonte de emissões de CO<sub>2</sub> é a queima de combustíveis fósseis e processos industriais, sendo que em 2019 esta fonte de emissão representava 64% das emissões totais. Outra fonte de CO<sub>2</sub> é a utilização do solo e o setor florestal que em 2019 foi responsável por 11% das emissões totais de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2022a).

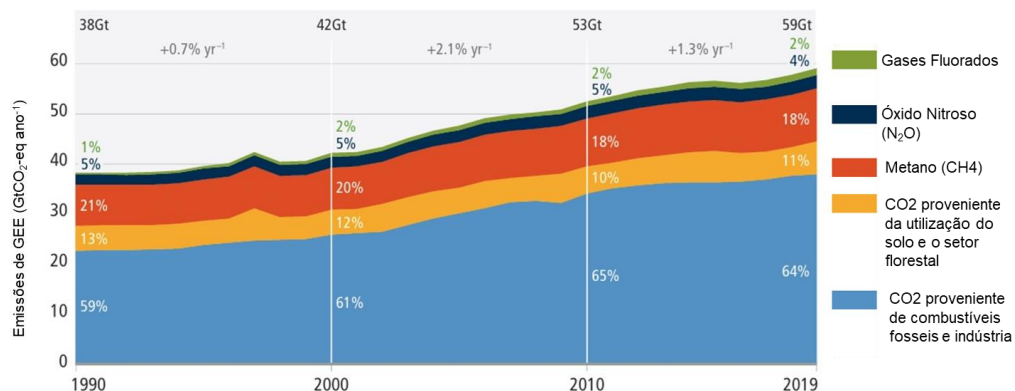


Figura 1.2- Emissão de gases de efeito de estufa entre 1990 e 2019 (IPCC, 2022a).

As emissões de CO<sub>2</sub> têm tido um grande aumento na Ásia, especialmente na China, que atualmente emite mais CO<sub>2</sub> por ano do que os Estados Unidos e todos os países da Europa juntos, como é descrito na Figura 1.3. Um dos motivos para estes valores elevados relaciona-se com o facto da China utilizar maioritariamente combustíveis fósseis, nomeadamente carvão, representando 79% de todo o combustível fóssil utilizado (Ahmed & Stern, 2023; IEA, 2022).

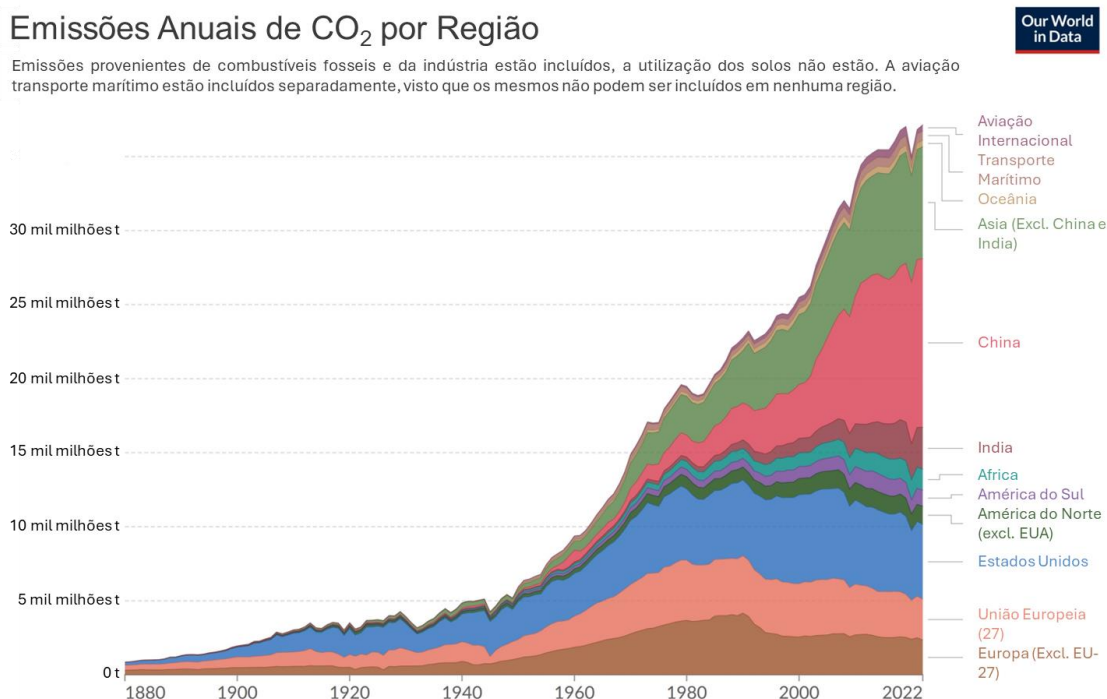


Figura 1.3 - Emissões Globais de CO<sub>2</sub> Fóssil entre 1880 e 2021 (Our World in Data, 2023).

Das emissões totais de CO<sub>2</sub> é de notar que aproximadamente um quarto (24,2%) das mesmas são provenientes da utilização energética na indústria, como é apresentado na Figura 1.4. Indústrias de elevada intensidade energética dividem-se em diversos setores, sendo eles a indústria do aço, papel, plástico, exploração mineira, refinaria, cimento, madeira, borracha, metais não ferrosos, vidro e cerâmicos. Estes setores são caracterizados pelo seu elevado consumo de energia, as elevadas emissões de carbono e por serem o ponto inicial de diversas cadeias de valor, fornecendo materiais crus, processados e intermediários. Indústrias de elevado consumo energético empregam 7,8 milhões na Europa e geram 549 milhares de milhões de euros, representando 4,55% do total de lucros gerados na Europa. No ano de 2019 as indústrias de elevado consumo energético foram responsáveis por 22% das emissões de gases de efeito de estufa (Industries *et al.*, 2022).



## 2 Indústria do Aço

O ferro é criado a partir da remoção de oxigênio e outras impurezas do minério de ferro. O aço é criado a partir do ferro quando este é combinado com carbono e pequenas quantidades de outros elementos. O aço é uma liga de ferro e carbono que contém em si menos de 2% de carbono e 1% de manganês e pequenas quantidades de silício, fósforo, enxofre e oxigênio (WSA, 2023)

Sendo uma componente essencial da civilização contemporânea, o aço é utilizado na construção de diversas infraestruturas e edifícios, de transportes entre vários outros. Com o aumento da qualidade de vida em países desenvolvidos, o consumo de aço tem tido um aumento, sendo expectável que a procura por aço tenha uma trajetória crescente até o ano de 2050 (Bhaskar *et al.*, 2020).

A produção de ferro e aço é responsável por 7% das emissões de dióxido de carbono globais e 16% das emissões do setor da indústria. A existência de quantidades limitadas de sucata e as exigências de certos padrões de qualidade que não podem ser produzidos através de reciclagem de sucata são uma problemática que dificulta a descarbonização de todo o processo (Bhaskar *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2022).

A indústria do aço emite anualmente 2,6 Gt de CO<sub>2</sub>, sendo responsável de 7 a 9% de todas as emissões antropogénicas. Trata-se de uma das indústrias que apresenta diversas problemáticas que dificultam a sua descarbonização. Um dos principais problemas é a elevada temperatura que é necessária atingir nos processos. Vários anos sem investimentos na descarbonização dos processos e a volatilidade dos preços para a implementação destas tecnologias são outros problemas que dificultam a descarbonização de todo o processo (Kim *et al.*, 2022).

Atualmente, a produção de aço é realizada principalmente através de dois métodos: o do Alto Forno e o Forno Básico de Oxigênio, que utilizam materiais crus como o minério de ferro, carvão, calcário e aço reciclado. O segundo método mais comum é o Forno de Arco Elétrico, que utiliza principalmente aço reciclado e aço produzido através da redução direta do minério de ferro ou metais quentes e eletricidade (WSA, 2021).

## 2.1 Alto Forno

O processo que utiliza o Alto Forno é o método mais ubíquo, representando 70% de todo o aço produzido mundialmente. Este processo é principalmente utilizado na produção de ferro-virgem (EUROFER, 2020).

Inicialmente, procede-se à redução do minério de ferro, usualmente, por via do método Alto Forno, que representou, em 2016, 94% de todas as reduções da matéria-prima. A última, por se caracterizar como um óxido de ferro, implica um processo de separação do oxigénio do ferro, recorrendo-se ao monóxido de carbono (CO), agente redutor da reação, produzindo-se deste modo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo a emissão de CO<sub>2</sub> inevitável neste processo (Cameron *et al.*, 2019; EUROFER, 2020).

O Carvão é utilizado como o principal fornecedor de carbono em todo o processo, sendo também utilizado para gerar as elevadas temperaturas necessárias para fundir o minério de ferro. O ferro no seu estado líquido tem temperaturas de 1500°C quando sai do forno (EUROFER, 2020).

O segundo passo deste processo consiste em passar o ferro fundido para um conversor que irá fornecer oxigénio ao ferro líquido para queimar os elementos indesejados. Quando este passo é terminado o ferro líquido torna-se em aço no estado líquido. O aço é por fim continuamente moldado em barras, placas ou cabos (EUROFER, 2020). O processo encontra-se ilustrado na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Processo produtivo com recurso ao Alto Forno (EUROFER, 2020).

A introdução de matéria-prima no alto forno traz consigo alguns materiais indesejáveis que podem comprometer o bom funcionamento do forno em questão. Na escolha de todos os elementos do processo é importante ter em conta estes

elementos prejudiciais. Os principais elementos são o Zinco, que aumenta o desgaste do revestimento do forno e bloqueia os poros dos minérios de aço e do coque, reduzindo a permeabilidade gasosa e aumentando o consumo de coque; o Chumbo que tende a penetrar no revestimento refratário do forno, danificando assim o forno; O Potássio e o Sódio que reduzem a eficiência do coque, prejudicam a drenagem de produtos líquidos e aumentam o consumo do agente redutor; O Fosforo aumenta a quantidade de etapas de refinação que deverão ser realizadas nos passos posteriores; O Enxofre que condiciona as propriedades do aço, sendo que este já deve ser removido previamente à sua entrada no Alto Forno (Suopajärvi *et al.*, 2018).

## 2.2 Forno de Arco Elétrico

O principal recurso utilizado no processo de forno de arco elétrico é aço reciclável (comumente conhecido como sucata), podendo também fundir ferro solidificado e ferro esponjoso. O calor necessário para fundir o aço é atingido através de arco elétrico que é criado quando os eletrodos de grafite entram em contato com metal. O arco elétrico permite atingir temperaturas de 3500°C (EUROFER, 2020).

Este método permite a produção de diversos tipos de aço, como aço utilizado para reforçar estruturas, aço inoxidável e diversas ligas de aço produzido em menores quantidades (EUROFER, 2020).

O processo de moldagem é semelhante ao utilizado no método do Alto Forno (Fig 2.2).

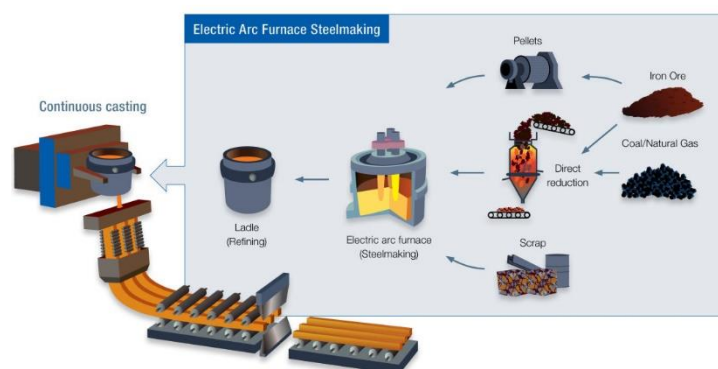


Figura 2.2 – Processo produtivo com recurso ao Forno de Arco Elétrico (EUROFER, 2020).

## 2.3 Consumo de Energia na Produção de Aço

Segundo a agência internacional de energia, aos dias de hoje o carvão é responsável por fornecer 74% da energia necessária em todo o procedimento de fabrico de aço como demonstrado na Figura 2.3 (IEA, 2023b).

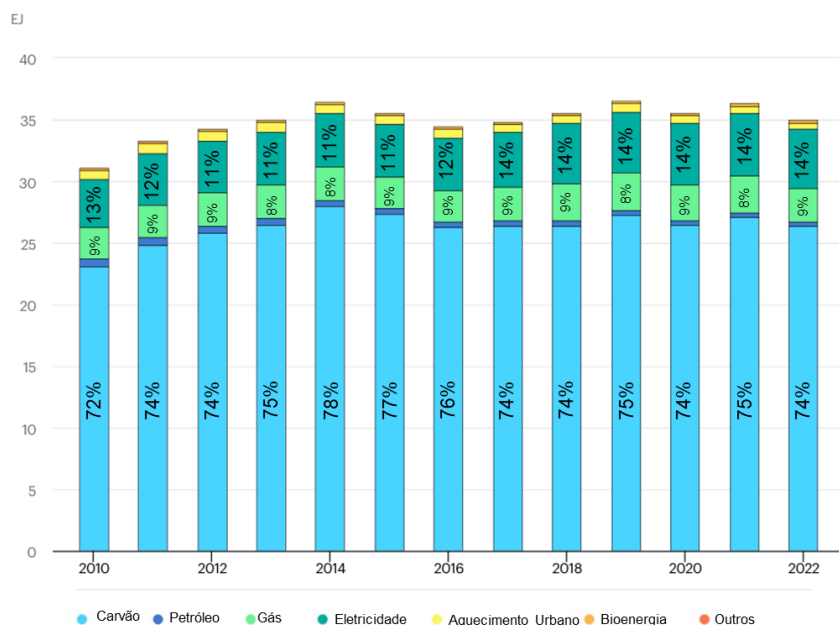


Figura 2.3 – Energia, em Exajoules (EJ), utilizada na produção de Ferro e Aço (IEA, 2023b).

A principal atividade responsável pela emissão de dióxido de carbono na produção de aço passa pelo processo de Alto Forno. As emissões de Carbono provenientes da produção de aço encontram-se descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Emissões de CO<sub>2</sub> no processo de fabricação de ferro (Birat, 2010).

Atividade	Produção Volume EU27 (Mt)	Emissões específicas aproximadas kg CO <sub>2</sub> /t Produto)	Emissões de GEE Aproximadamente (Mt equivalente de CO <sub>2</sub> )	Taxa da emissão total no setor (%)
Coque	46	500	23	9,1
Sinterização	128	250	32	12,7
Metal líquido	113	1550	175	69,3
Aço de Forno de Arco Elétrico	81	102	8,3	3,3
Não sendo uma liga de aço	(73)	(100)	(7,3)	(2,9)
Sendo Ligas de aço	(8)	(120)	(1,0)	(0,4)
Metal líquido Moldado	62	100	6,2	2,5
Aço Processado	90		4,5	1,8
Moldado a Frio	(50)	(50)	(2,5)	(1,0)
Aço revestido	(40)	(50)	(2)	(0,8)
Produtos da Fundição	4	400-600	3-4	1,4
<b>Total</b>			<b>252,2</b>	<b>100,0</b>

Na Finlândia foi relatado o consumo de 300 a 350 kg de coque para a produção de uma tonelada de metais fundidos, quando o processo é realizado com a pulverização de carvão obtém-se um consumo de 150 a 200 kg de carvão para produzir uma tonelada de ferro fundido (Suopajärvi & Fabritius, 2013). Na Tabela 2.2 estão descritos os consumos finais na produção de aço.

Tabela 2.2 - Consumos finais das melhores práticas na produção de aço (Berkeley, 2007; Elzahaby & Austrian Energy Agency, 2014).

Intensidade Energética das Melhores Práticas Mundiais para a Produção de Aço	Gj/t de Aço Líquido
Alto Forno - Forno Básico de Oxigénio - Moldagem de Placas Finas	14,8
Redução por Fusão - Forno Básico de Oxigénio - Moldagem de Placas Finas	17,8
Redução Direta do Ferro - Forno de Arco Elétrico - Moldagem de Placas Finas	16,9
Sucata - Forno de Arco Elétrico - Moldagem de Placas Finas	2,6

No Japão foi possível fazer o levantamento do consumo dos diferentes tipos de combustíveis ao longo de um ano, sendo que 67,22% do aço foi feito com recurso ao Alto Forno e 31,07% com forno de arco elétrico. Os consumos obtidos encontram-se descritos na Tabela 2.3 (Sakamoto & Tonooka, 2000).

Tabela 2.3 - Consumo de combustível por processo em indústria do aço (Sakamoto & Tonooka, 2000).

Processo de Produção de Ferro e Aço																
Tipo Combustível	Unidades	Total	Produção de Ferro				Produção de Aço						Produção de Energia Privada	Diversos	Produção de Coque	Outros
			Sinterização	Peletização	Alto Forno	Outros Fornos	Produção de Ligas de Ferro	BOF <sup>a</sup>	EAF <sup>b</sup>	Forjamento	Moldagem	Tubulação				
<i>Combustíveis Derivados de Petróleo</i>																
Querosene	kl	421 707	-	-	-	-	2 291	210	83 190	30 754	17 021	99 514	65 052	55 976	-	67 699
Gasóleo	kl	3 652	-	-	-	-	501	1 786	23	159	131	8 091	2	16 499	11	9 317
Fuel Óleo A	kl	636 118	1 801	-	439	1 665	7 097	9 897	42 822	75 603	24 436	271 053	82 378	7 602	465	42 442
Fuel Óleo B	kl	10 066	44	-	-	-	2 454	-	1 901	110	139	4 973	-	254	-	191
Fuel Óleo C	kl	1 267 304	1 547	2 382	39 039	-	1 906	209	3 260	35 618	18	660 207	453 733	13 274	-	38 957
Óleo de Hidrocarbonetos	kl	107 995	-	-	1 602	3	-	-	-	-	-	-	-	-	10 639	-
GPL <sup>c</sup>	t	628 635	1 438	-	14 347	-	1 137	53 561	2 349	23 396	7 737	239 844	152 747	81 891	24	50 164
Coque de petróleo	t	636 643	-	-	397 005	-	10 308	-	11 434	-	36	-	-	27	215 458	2 375
<i>Combustíveis Não Derivados de Petróleo</i>																
Carvão	t	40 726 243	-	-	1 860 187	-	-	9	-	-	19	-	-	48	38 865 980	-
Outros tipos de Carvão	t	8 146 274	756 986	70 532	5 684 376	23 409	324 542	260 455	3 855	-	-	-	838 415	-	-	183 704
Coque de petróleo	t	35 428 384	4 016 722	40 097	30 396 806	19 897	383 981	153 557	170 716	-	78	43	-	157 180	59 266	30 041
Alcatrão	t	193 240	1 788	-	136 592	-	9	-	-	-	-	15 886	6 640	1 294	30 789	242
COG <sup>d</sup>	1000 m <sup>3</sup>	9 705 932	148 262	47 517	1 433 428	453	2 695	290 743	29 252	30 915	1 925	3 932 544	1 695 371	419 454	1 589 007	84 366
BFG <sup>e</sup>	1000 m <sup>3</sup>	78 753 737	67 543	-	28 491 859	25 607	1 099	5 455	730	1 308	-	1 421 151	3 275 038	314 807	15 652 050	20 090
BOFG <sup>f</sup>	1000 m <sup>3</sup>	4 406 050	20 082	-	1 149 023	309	4 550	4 017	3 413	6 244	-	1 310 124	1 631 808	32 073	190 239	54 168
EAFG <sup>g</sup>	1000 m <sup>3</sup>	6 248	-	-	-	-	6 248	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GNL <sup>h</sup>	t	481 298	-	-	-	-	11 352	-	6 363	12 749	2 211	334 096	42 694	64 707	-	7 126
Gás Municipal	1000 m <sup>3</sup>	544 536	3 270	-	12 672	128	57	2 715	12 827	3 966	4 908	261 548	76 116	121 268	1 221	43 840
Oxigénio	1000 Nm <sup>3</sup>	7 184 032	-	-	1 757 692	15 468	51 225	3 980 737	953 731	3 442	6 376	118 955	-	286 598	-	9 808
Eletricidade	1000 kWh 66732696	66 732 696	3 264 549	243 438	4 660 395	22 931	2 545 976	3 362 715	14 865 570	537 056	453 004	18 765 949	1 291 996	12 360 190	993 268	3 365 659

a Forno Básico de Oxigénio.

b Forno de Arco Elétrico.

c Gás de Petróleo Liquefeito.

d Gás de Combustão do Coque.

e Gás de Combustão do Alto Forno.

f Gás de Combustão do Forno Básico de Oxigénio\*.

g Gás de Forno de Arco Elétrico.

h Gás Natural Liquefeito.

## 2.4 Métodos para a redução das emissões de Carbono

Nos dias de hoje existem processos que têm como objetivo reduzir as emissões de dióxido de carbono. O caminho para atingir a redução assenta, atualmente, sobre quatro pilares: aumento da eficiência energética, utilização de combustíveis de baixo carbono, captura de carbono e utilização de hidrogénio como agente redutor e combustível (Scheele, 2022). Os principais métodos utilizados nos dias de hoje são:

- Redução do Minério de Ferro com Hidrogénio Verde;
- Captura, utilização e armazenamento de carbono;
- Oxidcombustão;
- Substituição dos Combustíveis.

### 2.4.1 Redução do Minério de Ferro com Hidrogénio Verde

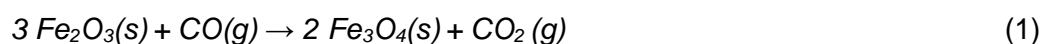
Como referido anteriormente, o processo de produção de aço com recurso ao alto forno é o mais prevalente no mundo. Neste processo recorre-se a coque ou carvão para fornecer energia para o forno, emitindo assim elevadas quantidades de CO e CO<sub>2</sub>. A queima de coque e carvão, para além de fornecer a energia necessária para o processo, também serve como agente redutor, através da emissão de monóxido de carbono (Spreitzer & Schenk, 2019).

A redução direta do minério de carbono trata-se de um processo que tem como objetivo reduzir o minério de ferro diretamente em ferro, sem passar por uma fase líquida. O princípio para descarbonizar consiste em introduzir hidrogénio na mistura do gás redutor, diminuindo assim a quantidade de carbono que é emitido (Spreitzer & Schenk, 2019).

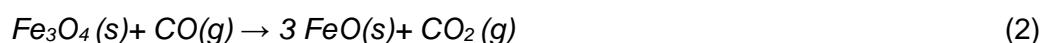
Maioritariamente, o minério de ferro é constituído por hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), possuindo um conteúdo de ferro de 50 a 70 %. A redução do minério de ferro passa pelos seguintes passos: Redução da hematite em magnetite, posteriormente a magnetite será reduzida em wustite (FeO) e por fim em ferro (Fe) (Komatina & Gudenau, 2004).

Reações químicas envolvidas no processo de redução com recurso a CO:

Redução da hematite:



Redução da magnetite:

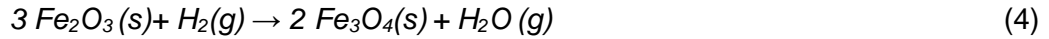


Redução da wustite:



Reações químicas envolvidas no processo de redução com recurso a H<sub>2</sub>:

Redução da hematite:



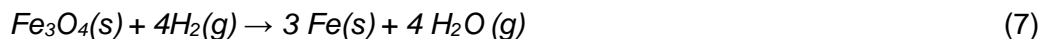
Redução da magnetite:



Redução da wustite:

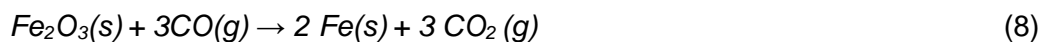


Quando o processo ocorre a temperaturas inferiores a 570°C, a magnetite é diretamente reduzida para Ferro, porque nas temperaturas descritas a wustite é instável (Bhaskar *et al.*, 2020). A reação encontra-se representada a baixo (Komatina & Gudenau, 2004):



Outro agente redutor utilizado neste processo é o gás de síntese. Esta trata-se de uma reação onde a hematite reage com o CO e H<sub>2</sub> presente no gás de síntese (Bhaskar *et al.*, 2020). O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogénio, onde a proporção dos reagentes vai variando conforme a utilização pretendida (Higman & Burgt, 2003). A reação de CO é uma reação exotérmica e a reação com H<sub>2</sub> é endotérmica:

Reação exotérmica de redução de hematite com recurso a CO:



Reação endotérmica de redução de hematite com recurso a H<sub>2</sub>:



A implementação da redução direta do minério de ferro é um processo que exige um menor investimento capital, possui dimensões menores e sendo mais simples de operar o processo, simplifica assim a operação e implementação de todo este sistema. O principal forno é o forno de eixo (Bhaskar *et al.*, 2020).

Contudo, existem dificuldades na migração deste processo, o primeiro é a disponibilidade de hidrogénio e o segundo problema está relacionado com o sistema em questão. A disponibilidade de hidrogénio está relacionada com a incapacidade de produzir a quantidade de hidrogénio necessária somente com energias renováveis, tendo em conta a capacidade atual de as produzir. O segundo problema foca-se na própria reação de redução com recurso ao Hidrogénio, sendo uma reação endotérmica, isto leva a que quanto maior for a quantidade de hidrogénio utilizado, maior será a necessidade energética (Bhaskar *et al.*, 2020).

O processo visa que no futuro se recorra unicamente a hidrogénio como agente redutor de forma a abandonar o monóxido de carbono para essa função, mitigando assim as emissões de dióxido de carbono. Contudo, a disponibilidade de hidrogénio é baixa e nem todo o hidrogénio é produzido com recurso a energias limpas.

Existem alguns tipos de fornos que permitem proceder à redução direta do minério de ferro, determinados fornos só funcionam com recurso a carvão, tornando-os mesmos inviáveis a longo prazo. Os fornos que funcionam com recurso a carvão são os *Rotary Kiln*, *Rotary Hearth* e o *Multiple Hearth* (Hans Bodo Lungen & Peter Schmöle, 2022).

Os fornos de eixo, retorta e de leito fluidizado utilizam como recurso gases para realizar a redução do minério de ferro. Destes três, o que apresenta maior capacidade para produzir ferro é o forno de eixo. Um dos processos mais eficazes é o *Midrex Shaft Furnace*, que tem uma capacidade de produzir 2,5 milhões de toneladas de ferro por ano, operando a temperaturas entre os 950°C e os 1000°C tendo consumos de 9,5 a 10 GJ/t. O gás redutor utilizado neste processo é o monóxido de carbono. Atualmente de forma a reduzir a emissão de CO<sub>2</sub>, tem sido adicionado hidrogénio ao agente redutor. Em 2018 foi apresentado o Midrex H<sub>2</sub> que irá funcionar com hidrogénio como fonte de energia e reagente químico (Hans Bodo Lungen & Peter Schmöle, 2022).

Outro processo que também é promissor, produzindo valores anuais de ferro iguais ao processo Midrex, é o processo *Shaft Furnace HyL/Energiron*. Os consumos deste processo são de 9,4 a 10,9 GJ/t e utiliza somente o monóxido de carbono como agente redutor. Encontra-se em desenvolvimento um processo que irá substituir o agente redutor por hidrogénio puro (Hans Bodo Lungen & Peter Schmöle, 2022).

O processo Circored não está tão desenvolvido como os já mencionados, mas pode ser uma mais valia para atingir a neutralidade carbónica. As principais vantagens deste processo passam pelo facto de o processo usar unicamente hidrogénio como agente redutor e por todo o processo ser feito em temperaturas mais baixas. O processo consiste em dois reatores onde será realizada a redução do minério de ferro. O primeiro reator trata-se de um reator de leito fluidizado com circulação do leito e o segundo reator de leito fluidizado burbolhante. O minério de ferro é pré aquecido a

temperaturas de 850°C, os dois reatores operam a 630°C. Atualmente não existe nenhum processo Circored a ser utilizado, contudo devido à necessidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, este método poderá ser uma alternativa (Hans Bodo Lüngen & Peter Schmöle, 2022).

Mesmo que o hidrogénio seja o elemento mais abundante no universo, na terra este elemento é raro no seu estado puro, estando assim presente nas moléculas de água. A ligação dos dois átomos de hidrogénio na água é bastante forte, exigindo assim muita energia para que seja possível fazer a sua desassociação. Para realizar esta separação pode ser utilizada a eletrólise ou reações químicas. A eletrólise é realizada com recurso à energia elétrica e as reações químicas por norma recorrem a carvão e vapor. Tendo em conta as diversas formas de produzir hidrogénio, o mesmo é dividido em várias secções, sendo o hidrogénio verde o único que apresenta um processo sustentável a nível ambiental (Majewski *et al.*, 2023). Os vários tipos de hidrogénio encontram-se listados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Coloração e Codificação do Hidrogénio (Majewski *et al.*, 2023).

Tipo de Hidrogénio	Produção
Hidrogénio Verde	Eletrolise da água somente utilizando de energias renováveis .
Hidrogénio Azul	Reformação de Metano com captura de carbono.
Hidrogénio Turquesa	Pirolise de metano para obter hidrogénio e carvão sólido.
Hidrogénio Cinzento	Reformação de Metano com captura de carbono.
Hidrogénio Negro	Reação da Água com carvão negro.
Hidrogénio Castanho	Reação da Água com carvão lignite.
Hidrogénio Rosa	Eletrolise da água com energia nuclear.
Hidrogénio Amarelo	Eletrolise da água utilizando de energia provenientes de combustíveis fósseis.
Hidrogénio Dourado ou Branco	Hidrogénio natural que se encontra em formações geológicas.

O hidrogénio verde é um conceito lato que poderá ter várias interpretações, sendo este termo mais comumente atribuído a hidrogénio que seja produzido através de energias renováveis, tendo assim um enfoque nas emissões de gases efeitos de estufa emitidos durante a sua produção. De forma a garantir um conceito mais concreto em relação ao hidrogénio verde, a união europeia propõe tabelar um valor de emissões máximos na produção de hidrogénio para que este seja considerado hidrogénio verde, o valor proposto é de 36,4 gCO<sub>2</sub>eq/MJH<sub>2</sub>. (Liu *et al.*, 2022). Nos dias de hoje hidrogénio verde é o hidrogénio que provem da eletrólise da água que faz somente recurso a fontes de energia renováveis (Majewski *et al.*, 2023).

A eletrólise, quando realizada com recurso a energias renováveis, apresenta-se como a maneira mais promissora de produção de hidrogénio verde. O processo consiste na submersão de dois elétrodos em água. Estes irão fazer passar uma

corrente elétrica realizando assim a separação da água em hidrogénio e oxigénio. Vários tipos de eletrólise são utilizados. A eletrólise alcalina é bastante utilizada comercialmente. Neste processo é utilizado hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) como eletrólitos, estes são utilizados devido à sua conveniência tecnológica e de infraestrutura. A principal desvantagem deste processo baseia-se na sua baixa eficiência, entre 50 e 65% e o uso de eletrólitos extremamente corrosivos (Majewski *et al.*, 2023).

Existe também a eletrólise com recurso a membranas, onde as mesmas funcionam como eletrólitos, facilitando assim o fluxo de H<sup>+</sup> na reação. Este processo tem uma eficiência de 50 a 75%. Contudo, tecnologicamente, este processo ainda não atingiu a maturidade necessária para que este seja viável. Prevê-se que a longo prazo este método se torne mais viável (Majewski *et al.*, 2023).

As células eletrolíticas de óxidos, com recurso ao dióxido de zircónio sólido podem ser utilizadas no processo de eletrólise, devido à sua resistência ómica encontrar-se bastante diminuída, facilitando a cinética molecular e a condutividade térmica. Este processo ocorre a elevadas temperaturas, necessitando de muita energia, que pode ser transmitida através de algum reator térmico ou nuclear existente, utilizando o “calor que é desperdiçado”, para fornecer energia ao processo. Este processo não é viável do ponto de vista comercial. Contudo, combinado com o uso de energia solar, tem mostrado alguns resultados, sendo que no futuro, existe a possibilidade, deste método ser viável (Majewski *et al.*, 2023).

Vários países optaram por utilizar o hidrogénio de forma a reduzir a emissão de dióxido de carbono, no entanto o preço do hidrogénio verde ainda é bastante elevado em comparação aos outros combustíveis disponíveis.

Atualmente, o preço do hidrogénio verde é de 4,60€/kg, sendo que se prevê-se que este valor diminua para os 1,84/kg em 2030 (Hydrogen Insight, 2023). Contudo, é necessário considerar as diversas problemáticas que poderão surgir, nomeadamente a disponibilidade/flutuação da energia renovável e o seu impacto direto nos preços da energia, tal como se o preço da produção de hidrogénio verde irá realmente reduzir com o aumento da sua produção e o inerente amadurecimento da industrial (Navarrete & Zhou, 2024).

Para tornar o processo mais viável, é essencial que o preço do hidrogénio verde diminua, fazendo com que o mesmo seja mais acessível aos diversos produtores de aço. Algumas maneiras de reduzir os preços do hidrogénio verde passam por incentivos/ajudas do estado, utilizar tecnologias tendo em conta a sua maturidade tecnológica, passa por investir em avanços tecnológicos que permitam aumentar a eficiência do processo. Para tal será necessário recorrer a indicadores de performance para que seja possível avaliar os projetos. É importante que a longo prazo seja possível deixar de utilizar alguns materiais que possam dificultar e

aumentar a escala dos processos de eletrólise. No caso da eletrólise alcalina, é importante no futuro recorrer a processos que não necessitem de platina e cobalto. No caso da eletrólise que recorra a membrana como eletrólitos, é importante garantir que o processo no futuro não seja dependente de platina e irídio (International Renewable Energy Agency, 2021).

Para além dos elevados custos associados à produção de hidrogénio verde existem outros problemas associados ao seu armazenamento e transporte. Esta dificuldade prende-se com o facto de o hidrogénio possuir uma baixa densidade energética à temperatura ambiente e por possuir a capacidade de permear materiais metálicos (Hren *et al.*, 2023).

Atendendo às dificuldades de transporte e armazenamento de hidrogénio é importante desenvolver métodos que possibilitem proceder ao armazenamento e transporte de forma eficiente. O transporte e armazenamento poderá ser realizado através de métodos físicos ou químicos (Hren *et al.*, 2023), tal como esquematizados na Figura 2.4.

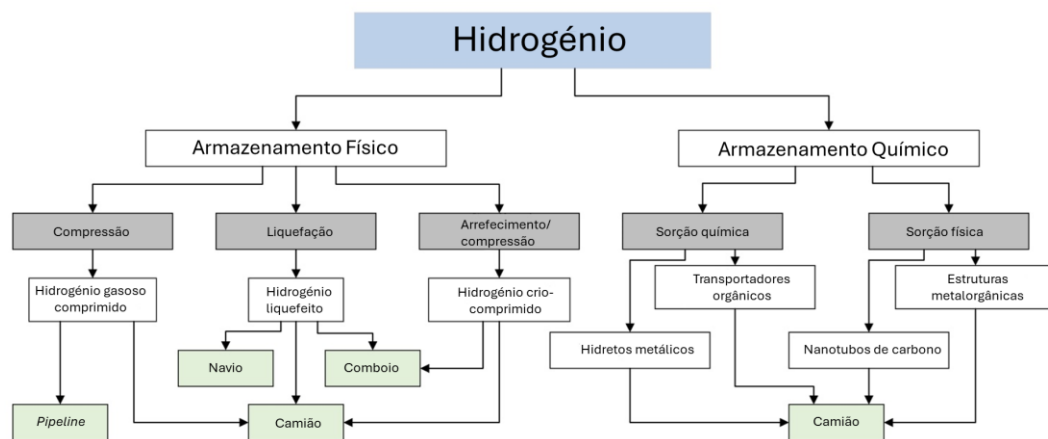


Figura 2.4 - Opções para o transporte e armazenamento de hidrogénio (Hren *et al.*, 2023).

Do ponto de vista físico é importante garantir que nenhum dos materiais que entra em contacto com o hidrogénio reaja com o mesmo. O método mais comum para transportar hidrogénio é o transporte do mesmo em cilindros que se encontram a uma pressão elevada. O hidrogénio necessita de ser comprimido a uma pressão que ronde os 200 bar. No caso deste ser transportado em veículos, esta pressão poderá variar entre os 344-690 bar. Neste processo a densidade energética do hidrogénio aumenta devido à sua compressão, sendo o método mais eficiente disponível. Assim é possível transportar o recipiente com o hidrogénio sob pressão em carrinhas/camiões ou através de um sistema de *pipelines* dedicado ao transporte de hidrogénio (Hren *et al.*, 2023).

Outro processo de armazenamento de hidrogénio que está relativamente avançado do ponto de vista tecnológico é passar o hidrogénio para um estado liquefeito a uma temperatura de  $-253^{\circ}\text{C}$ . Este processo é bastante exigente do ponto de vista energético e demorado, devido ao tempo que é necessário para atingir a temperatura desejada. Estima-se que existe uma perda de 40% da energia neste processo em comparação com o hidrogénio comprimido. A principal vantagem do hidrogénio liquefeito é a sua densidade ser mais elevada e a eficiência do seu armazenamento. Devido à temperatura elevada, é necessário insular o recipiente que irá fazer o transporte do hidrogénio. O Hidrogénio liquefeito é utilizado para armazenamentos de média e grande escala. Este também é preferível para o transporte, visto que consegue ser transportado em maiores quantidades, aproximadamente 5 vezes mais que o hidrogénio comprimido. O Hidrogénio pode ser assim transportado num camião, comboio e, no futuro, de barco. Todos estes meios de transporte têm de estar adaptados de forma a garantir a temperatura necessária. Apesar de existirem maiores perdas energéticas associadas a este processo, o mesmo é considerado económico para o transporte de longas e médias distâncias, contudo, quanto maior for a perda energética maior será a pegada carbónica de todo o processo (Hren *et al.*, 2023).

A crio-compressão é outro método que permite o armazenamento e transporte de hidrogénio. Neste processo o hidrogénio encontra-se num estado criogénico gasoso supercrítico, combinando assim a compressão e o sistema de hidrogénio criogénico. Não existe um estado de liquefação e o gás assim é comprimido a 300 bar a uma temperatura de  $-233^{\circ}\text{C}$ . Este método tem a vantagem de reduzir a evaporação do hidrogénio e mantém uma elevada densidade energética. Este processo de transporte e armazenamento ainda necessita de ser estudado, contudo, o preço e a disponibilidade das infraestruturas necessárias podem comprometer a viabilidade do processo (Hren *et al.*, 2023).

O armazenamento e transporte químico de hidrogénio poderá subdividir-se nos processos de sorção química ou física. Na sorção química, as moléculas de hidrogénio são divididas em átomos e integrados na estrutura química de um material. Os hidretos metálicos, como por exemplo o  $\text{LiAlH}_4$ , são o melhor grupo de materiais para a sorção de hidrogénio, estes têm a capacidade de absorver e desabsorver o hidrogénio a temperatura ambiente ou através do aquecimento do tanque. Os principais obstáculos da sorção química são o preço dos materiais, o peso e a temperatura a que é necessário operar e a formação de gases indesejáveis durante a desabsorção. Alguns materiais promissores que podem ser uma alternativa aos hidretos metálicos são transportadores orgânicos de hidrogénio como o metanol, dibenziltolueno, tolueno e outros compostos onde o hidrogénio se ligue quimicamente com outras moléculas e que depois seja libertado através de processos de

desidrogenação. Estes métodos são atrativos por serem simples de operar. O processo de libertação de hidrogénio não emite CO<sub>2</sub> e o material que absorve o hidrogénio não é consumido e pode ser reutilizado. Estes materiais podem não ser corrosivos nem tóxicos, mas têm uma baixa capacidade de armazenamento o que pode comprometer a utilização deste método. A amónia, da mesma maneira como os transportadores orgânicos de hidrogénio, pode ser um meio de transporte de hidrogénio, e liberta o hidrogénio através da desidrogenação. Normalmente, o hidrogénio poderá ser armazenado na amónia através do processo Haber-Bosch que é responsável por 85% da produção mundial de amónia. A amónia poderá posteriormente ser transportada através de *pipelines*, automóveis com reservatórios ou navios-cisternas. A decomposição da amónia para conseguir libertar o hidrogénio é um processo que requer uma elevada intensidade energética. Para que o processo seja viável é necessário que o mesmo seja aprimorado do ponto de vista de intensidade energética, eficiência e na capacidade de aumentar a escala do processo (Hren *et al.*, 2023).

A sorção física para armazenar hidrogénio utiliza materiais porosos, os materiais mais promissores para este efeito são estruturas metalorgânicas e materiais porosos de carbono, como nanotubos. Este método providencia uma elevada área de contacto, uma baixa energia de ligação de hidrogénio, uma cinética mais célere no que toca a cargas e descargas e um baixo preço dos materiais necessários. Os principais problemas associados a este método são o peso do material que irá absorver o hidrogénio, a necessidade de existirem baixas temperaturas, pressões elevadas e a baixa densidade energética do hidrogénio neste método (Hren *et al.*, 2023).

Ambos os métodos de sorção apresentam um maior nível de segurança no transporte devido às pressões de armazenamento mais baixas face ao transporte físico, no entanto, devido à sua baixa capacidade de transportar hidrogénio estes método ainda são inviáveis (Hren *et al.*, 2023).

#### 2.4.2 Captura, utilização e armazenamento de carbono

O processo de captura e armazenamento de carbono consiste na recolha de CO<sub>2</sub> que advém da combustão de combustíveis fósseis. Este processo pode ser aplicado em processos industriais, tais como a produção de amónia, hidrogénio, ferro, aço e cimento. Posteriormente, procede-se ao armazenamento do CO<sub>2</sub> capturado de forma a evitar que o mesmo seja libertado na atmosfera (Metz *et al.*, 2005). O processo encontra-se ilustrado na Figura 2.5.

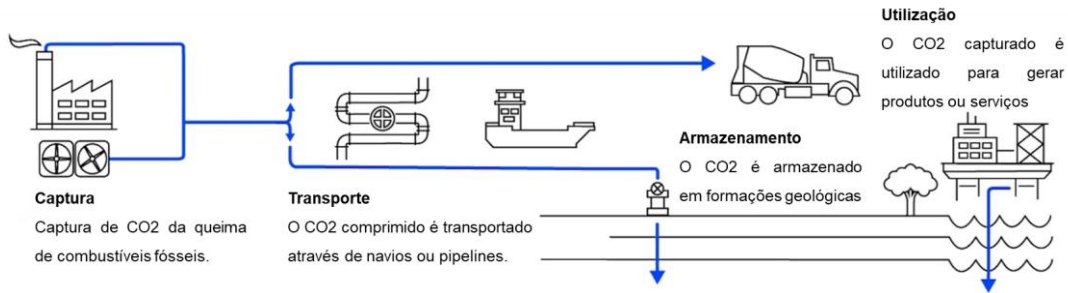


Figura 2.5 - Resumo visual do processo de captura, utilização e armazenamento de carbono (IEA, 2023a).

A captura, utilização e armazenamento de carbono é uma tecnologia que possibilita a sua implementação sem proceder a alterações drásticas na indústria do aço (Wei *et al.*, 2022). Tendo isto em conta, a tecnologia de captura de carbono tem sido aplicada, principalmente em países que têm elevadas reservas combustíveis fósseis e onde o preço destes combustíveis seja baixo (IEA, 2020). A aplicação destas tecnologias pode significar uma redução de 14% a 34% das emissões de CO<sub>2</sub> (Ding *et al.*, 2020).

A captura de CO<sub>2</sub> pode ser realizada antes e depois da combustão, como representado na Figura 2.6. A captura após a combustão refere-se à recolha dos gases de combustão após a queima dos combustíveis fósseis ou biomassa. Os gases de combustão são encaminhados para um equipamento que irá separar o CO<sub>2</sub> dos restantes gases produzidos. O CO<sub>2</sub> é recolhido para um reservatório e os restantes gases são lançados para a atmosfera (Metz *et al.*, 2005).

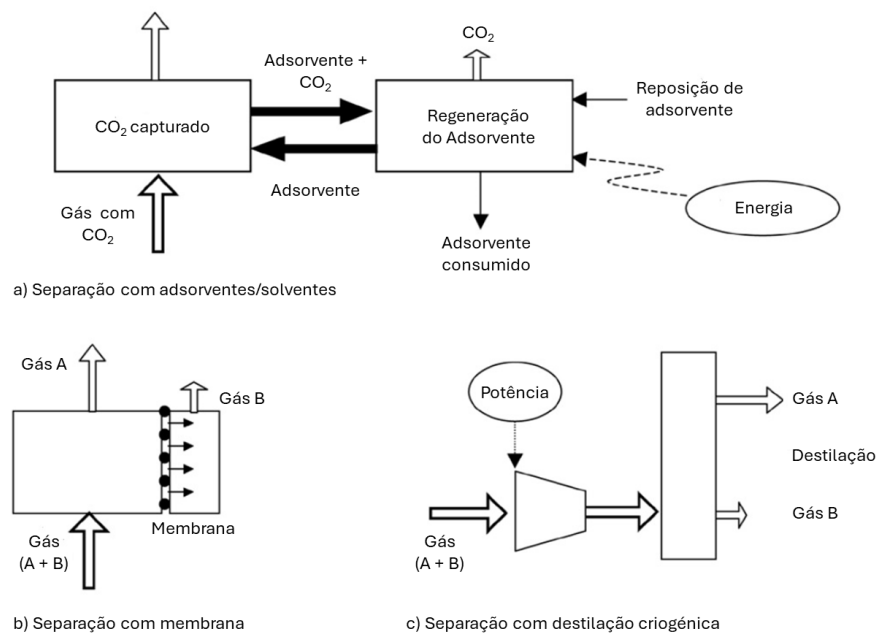


Figura 2.6 - Processos de Separação de Dióxido de Carbono (Metz *et al.*, 2005).

Capturar CO<sub>2</sub> antes de realizar a queima dos combustíveis consiste na reação com oxigénio, ar ou vapor para criar gás de síntese ou gás de combustível composto por monóxido de carbono e hidrogénio. O monóxido de carbono reage com vapor num reator catalítico produzindo CO<sub>2</sub> e hidrogénio. O CO<sub>2</sub> é separado, resultando num combustível rico em hidrogénio (Metz *et al.*, 2005). A reação química encontra-se descrita na reação abaixo (Kothandaraman, 2010):



De forma a realizar a separação do dióxido de carbono dos restantes gases, nos processos supramencionados, são utilizados métodos de separação por absorção/adsorção, por membranas, entre outros. A realização da separação de CO<sub>2</sub> com recurso à absorção química é usualmente utilizada na captura após a combustão dos combustíveis. O solvente utilizado poderá ser líquido e o adsorvente sólido, o mesmo irá proceder à captura do dióxido de carbono. Os solventes que podem ser utilizados são o Hidróxido de Potássio (KOH) e o Hidróxido de Sódio (NaOH), sendo mais comum a utilização de aminas aquosas e dimetil ester (Mishra *et al.*, 2022). Os principais adsorventes aplicados no processo de separação de CO<sub>2</sub> são óxidos metálicos, aminas e óxidos metálicos alcalinos. Os solventes e adsorventes, após a recolha, são transferidos para outro equipamento onde será feita a sua regeneração, através da sua despressurização e aquecimento, consistindo na libertação do dióxido de carbono recolhido. Após o fim deste processo, os solventes e adsorventes são novamente reutilizados, tornando-se um processo cíclico, e o CO<sub>2</sub> é armazenado. O solvente tende a incorrer em perdas, especialmente quando o mesmo é sólido, mesmo com a regeneração torna-se necessário repor as quantidades perdidas. A principal desvantagem deste processo está relacionada com a dimensão dos equipamentos necessários, isto tende para que exista uma redução da eficiência do processo, incorrendo em custos monetários (Metz *et al.*, 2005). Também existe necessidade de proceder à compressão do CO<sub>2</sub> para que o mesmo possa ser posteriormente armazenado, sendo que necessita de energia para que a compressão possa ocorrer (Kothandaraman, 2010).

As membranas são produzidas com o intuito de serem permeáveis a gases específicos. As membranas, usualmente, funcionam por diferenças de pressão, daí os gases de combustão necessitarem de passar pela membrana com uma pressão elevada. Existem diversos tipos de membranas para capturar o CO<sub>2</sub>, estas podem ser membranas de polímeros, metálicas ou cerâmicas (Metz *et al.*, 2005). Sendo as membranas mais comuns as membranas de Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) e Dióxido de

Zircónio ( $ZrO_2$ ) (Kothandaraman, 2010). O processo não é amplamente aplicado devido aos preços elevados da produção das membranas (Metz *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2022).

Existe a possibilidade de tornar o gás num líquido através de compressões, arrefecimento e expansões do mesmo. Quando o mesmo estiver em estado líquido é possível proceder à separação dos vários constituintes do gás inicial, através de uma coluna de destilação. Este processo pode ser aplicado para capturar  $CO_2$ , como no processo de captura pós-combustão de combustíveis fósseis (Metz *et al.*, 2005).

Os principais parâmetros para o dimensionamento e os custos do processo são: O fluxo do gás de combustão, que irá ditar o tamanho do absorvedor; O conteúdo de  $CO_2$  do gás de combustão, que irá determinar o solvente que deve ser utilizado em condições atmosféricas normais. Devido à baixa pressão parcial de  $CO_2$ , as aminas aquosas costumam ser o solvente mais adequado; A capacidade de remover o  $CO_2$ , uma vez que quanto maior for a capacidade de remoção de  $CO_2$  maior terá de ser a coluna de absorção incorrendo em maiores penalidades energéticas; A necessidade energética do processo, referente à energia térmica para a regeneração, à energia elétrica necessária para alimentar os sopradores, ventoinhas e as bombas de líquidos (Metz *et al.*, 2005).

Após a recolha do carbono é necessário fazer o transporte do mesmo para o local do seu futuro armazenamento. O transporte pode ser realizado com o  $CO_2$  no estado gasoso, líquido ou sólido. O transporte no estado gasoso se for realizado numa pressão semelhante à pressão atmosférica terá um volume elevado, levando à necessidade de existirem instalações suficientemente grandes para que seja possível transportar gás. É possível reduzir o volume através da sua compressão e assim realizar o seu transporte através de *pipelines*. O volume pode sofrer ainda uma maior redução através de processos de liquidificação, solidificação e hidratação. A liquidificação é um processo já estabelecido para o transporte de gás através de navios, deste modo é transportado gás liquefeito de petróleo e gás natural liquefeito (Metz *et al.*, 2005).

Aos dias de hoje, as principais formas de transportar o dióxido de carbono que é capturado são a partir de *pipelines*, navios e transportes terrestres como comboios e camiões. Para que seja possível transportar é necessário converter o  $CO_2$  para o seu estado liquefeito através da sua compressão. Neste estado o gás apresenta-se a temperaturas acima dos  $31^\circ C$  e a uma pressão superior a 74 bar. O método mais barato para transportar elevadas quantidades de  $CO_2$  é através dos *pipelines*, o custo pode variar consoante a capacidade do *pipeline*, os modelos e as distâncias a percorrer. Contudo, o transporte através de navios aos dias de hoje é preferível devido ao seu também baixo custo de operação, não ser necessário um investimento capital tão grande e à capacidade de fazer o transporte a diversos pontos de armazenamento.

O transporte com recurso a transporte terrestre só é capaz de levar entre 15 e 378 L. O alcance que os transportes terrestres têm é de 1609 km quando é transportado através de comboios e de 322 km quando é transportado em camiões. Para fazer este transporte o gás é comprimido a uma pressão de 20 bar e a uma temperatura de 20°C (Mishra *et al.*, 2022).

O transporte de CO<sub>2</sub> possui riscos inerentes a qualquer que seja o meio de transporte. Os *pipelines* e navios possuem um bom historial quanto à segurança em todo o seu processo (Metz *et al.*, 2005).

Os *pipelines* terrestres necessitam de uma aprovação previa para a sua construção. De forma a obter a mesma é necessário apresentar um plano de segurança, um plano de monitorização, procedimentos para a inspeção do gasoduto e um plano de emergência. Os *pipelines* são monitorizados internamente por equipamentos internos de inspeção. A monitorização exterior para a deteção de fugas e corrosão é realizada por patrulhas que fazem a verificação a pé ou com recurso a aeronaves (Metz *et al.*, 2005). Segundo os dados apresentados no período de 1994 e 2021 nos Estados Unidos da América existiram 113 ocorrências das quais 46,02 % tiveram como origem a falha dos equipamentos, 19,47% das ocorrências estão ligadas ao desgaste/falha do material ou a corrosão das soldas. As restantes causas encontram-se descritas na Tabela 2.5 (Vitali *et al.*, 2022).

O processo do regime de regulação dos *pipelines* marinhos é semelhante aos *pipelines* terrestres. A ocorrência de incidentes pode ocorrer por arraste de ancoras de navios, que pode acontecer em águas não muito profundas, acima dos 50 metros de profundidade. O naufrágio de navios ou a queda de objetos muito raramente ocorre nos *pipelines*. *Pipelines* que tenham um diâmetro de ou superior a 400 mm têm uma boa resistência a danos que provenham de material de pesca, contudo, quando os *pipelines* menores têm de ser instalados em trincheiras para proteger e garantir a segurança dos mesmos. A principal causa de incidentes em *pipelines* marinhos são o fator/erro humano. A informação relacionada aos incidentes encontra-se sumariada na Tabela 2.6. A monitorização é realizada através de equipamentos internos de inspeção, à semelhança dos *pipelines* terrestres, e são realizadas regularmente verificações visuais por veículos comandados remotamente. Algumas *pipelines* têm dispositivos de deteção de fugas independente (Metz *et al.*, 2005).

O transporte realizado por navios tem alguns riscos como colisões, naufrágios, encalhamentos e fogos. Segundo os dados apresentados na Tabela 2.7, é possível aferir que os Navios-cisterna são os navios que apresentam as melhores condições de segurança para realizar o transporte, tendo uma frequência de 0,00091 acidentes por ano aquando do transporte por navios-cisterna de Gás liquefeito de petróleo e de 0,00037 quando a carga é de gás natural liquefeito. O encalhamento é a principal causa de acidentes preocupantes (Al Baroudi *et al.*, 2021).

Tabela 2.5 – Causas para a ocorrência de incidentes. (Vitali *et al.*, 2022).

Causa do Incidente	Causa Secundária do Incidente
Corrosão	Corrosão interna Corrosão externa
Danos derivados da Natureza	Deslizamento de Terras (que não seja causado por chuvas ou cheias) Chuvas Fortes/Cheias Relâmpagos Temperatura Ventos Fortes Outros danos derivados da natureza
Danos de Escavação	Danos de escavação pelo operador Danos de escavação pelo subempreiteiro do operador Danos de escavação por terceiros Danos de escavação prévios a atividade
Outras Danos Derivados de Fatores Externos	Proximidade a Incêndios/explosões industriais causadas por humanos Dano proveniente de carros, camiões ou outros veículos/equipamentos que não estejam envolvidos nos trabalhos de escavação Danos causados por barcos, embarcações, perfurações, ou outros equipamentos marítimos ou navios a deriva ou que perderam a sua ancoragem (*) Pesca de rotina ou normal ou outras atividades marinhas que não estejam envolvidas com escavações (*) Arcos elétricos provenientes de outros equipamentos ou instalações Danos mecânicos prévios (não relacionado a escavação) Danos intencionais Outras Danos Derivados de Fatores Externos
Falha do material do tubo ou da soldadura	Construção, instalação ou relacionado com a produção Falhas relacionadas com a produção original Rachas provenientes de fatores ambientais
Falhas dos equipamentos	Avaria dos controlos dos equipamentos Bomba ou equipamento responsável pelo bombeamento Falha na ligação/acoplamento roscado dos tubos Falha na ligação/acoplamento não roscado dos tubos Tubagens defeituosas ou soltas Falha no corpo do equipamento (exceto a bomba), placa do tanque ou outro material. Outras falhas dos equipamentos
Operação incorreta	Danos causados pelo operador ou subempreiteiro do operador não relacionados com a escavação nem com equipamentos motorizados/danos de equipamento Sobrecarga do tanque, recipiente, ou separador/reservatório Válvula deixada ou colocada na posição incorreta, que não leve o tanque, recipiente, ou separador/reservatório fique sobrecarregado ou as instalações fiquem com excesso de pressão Pressão excessiva dos equipamentos ou tubagens Especificações incorretas dos equipamentos ou equipamentos instalados incorretamente Outras operações incorretas
Outras causas de acidentes	Diversos Desconhecidos

(\*) = não aplicável a pipelines terrestres

Da perspectiva ambiental o fumo negro, visível na coluna de fumo (pluma), indica um efeito ambiental negativo. É estimado que são emitidos 450 diferentes compostos para a atmosfera. Alguns destes compostos são gases com efeito de estufa, vapor de água, óxidos de azoto e enxofre, hidrocarbonetos e material particulado. A utilização de combustíveis residuais como fuel óleo marítimo, é feita especialmente devido aos seus baixos preços. Aproximadamente 1,1 Gt de gases de efeito de estufa são emitidos por transportes marítimos. Existe uma tendência para que estas emissões aumentem até ao ano de 2050 entre 50% a 250% devido ao crescimento económico e ao desenvolvimento. Foi possível correlacionar a emissão de aerossóis provenientes dos motores dos navios com o aumento de tempestades em locais onde existe um elevado tráfego marítimo, como Nordeste do Oceano Índico e o mar da China meridional (Al Baroudi *et al.*, 2021).

Tabela 2.6 – Distribuição da causa dos incidentes entre 1994 e 2021 em *pipelines* de CO<sub>2</sub> nos Estados Unidos da América. (Vitali *et al.*, 2022).

Causa do Incidente	Número de Incidentes	Percentagem (%)
Falhas dos equipamentos	52	46,02
Falha do material do tubo ou da soldadura	22	19,47
Corrosão	12	10,62
Outras causas de acidentes	11	9,73
Incorreta operação	10	8,85
Danos de Escavação	2	1,77
Outras Danos Derivados de Fatores Externos	2	1,77
Danos derivados da Natureza	2	1,77

Os principais riscos que advêm da fuga/libertação de CO<sub>2</sub> liquefeito, a emissão de um gás efeito de estufa para a atmosfera, comprometendo todo o processo e o meio ambiente. Quando esta libertação ocorre para a atmosfera existe inicialmente uma transição de estados. No caso em que o gás liquefeito for libertado para o ambiente marítimo é previsível que exista a formação de gelo seco e hidratos (Al Baroudi *et al.*, 2021).

Tabela 2.7 – Frequência de acidentes por tipo de navio (Metz *et al.*, 2005).

Tipo de Navio	Número de Navios 2000	Incidentes graves	Frequência
		1978 - 2000	(Incidentes /Navios no ano)
Navio-cisterna GPL	982	20	0,00091
Navio-cisterna GNL	121	1	0,00037
Navio-petroleiro	9678	314	0,00144
Cargueiros	2107	1203	0,0025

Os custos do transporte de CO<sub>2</sub> têm custos, estes dependem das distâncias que os navios devem percorrer e a capacidade de transporte. Os valores encontram-se descritos na Tabela 2.8, variando entre os 17 € por tonelada de CO<sub>2</sub> transportado e os 209 € (Al Baroudi *et al.*, 2021). Os custos foram uniformizados para valores de 2024, com recurso ao *Chemical Engineering Plant Index* (CEPCI).

Da perspetiva ambiental o fumo negro, visível na coluna de fumo (pluma), indica um efeito ambiental negativo. É estimado que são emitidos 450 diferentes compostos para a atmosfera. Alguns destes compostos são gases com efeito de estufa, vapor de água, óxidos de azoto e enxofre, hidrocarbonetos e material particulado. A utilização de combustíveis residuais como fuel óleo marítimo, é feita especialmente devido aos seus baixos preços. Aproximadamente 1,1 Gt de gases de efeito de estufa são emitidos por transportes marítimos. Existe uma tendência para que estas emissões aumentem até ao ano de 2050 entre 50% a 250% devido ao crescimento económico e ao desenvolvimento. Foi possível correlacionar a emissão de aerossóis provenientes dos motores dos navios com o aumento de tempestades em locais onde existe um elevado tráfego marítimo, como Nordeste do Oceano indico e o mar da China meridional (Al Baroudi *et al.*, 2021).

O carbono, após a sua recolha e transporte deve ser armazenado de forma a que o mesmo não seja libertado na atmosfera. O CO<sub>2</sub> pode ser armazenado em reservatórios (Metz *et al.*, 2005).

A acumulação de CO<sub>2</sub> em formações geológicas é um fenómeno geológico comum. Às profundidades entre os 800 e 1000 metros o CO<sub>2</sub> encontra-se num estado supercrítico tendo a sua densidade semelhante à de um líquido, permitindo assim uma utilização mais adequada do espaço. Existem alguns mecanismos que garantem que o mesmo seja armazenado nas diversas formações geológicas, sendo estes: armazenando o CO<sub>2</sub> em baixo de uma camada impermeável, que funciona como uma barreira impedindo que o CO<sub>2</sub> possa sair; armazená-lo nas formações porosas do reservatório geológico, garantindo assim que o mesmo fique imóvel e retendo-o; dissolução *in situ* através de fluidos subterrâneos; adsorção por materiais orgânicos no cravão e xisto subterrâneos ou em aquíferos (Metz *et al.*, 2005).

A injeção de CO<sub>2</sub> para formações geológicas profundas faz recurso de tecnologias desenvolvidas para as indústrias do gás e petróleo. Desde os anos 70 que o CO<sub>2</sub> é injetado em reservas de petróleo. A este método pode dar-se o nome de extração de petróleo terciária (em inglês conhecido como *Enhanced Oil Recovery*), este método consiste em injetar CO<sub>2</sub> sob pressão a profundidades superiores a 700 metros para que o mesmo entre num estado supercrítico. Posteriormente, o mesmo irá reagir com as formações rochosas libertando gás ou petróleo que esteja preso nelas (Metz *et al.*, 2005; UNECE, 2021).

Tabela 2.8 – Custos de transporte de CO<sub>2</sub> através de navio (Al Baroudi *et al.*, 2021).

Ano	Sistema de transporte	Condições	Capacidade de Transporte	Localização	Armazenamento	Capacidade de Transporte	Custos	Distancia
2004	50.000 toneladas por navio (navio-cisterna) 20,000 m <sup>3</sup> navio	0,7 MPa, 223 K	7 MtCO <sub>2</sub> /ano	Japão	Formação Salina ou jazida de Gás	a. \$10/t CO <sub>2</sub> b. \$44/t CO <sub>2</sub>	M\$ 150	a. 200 km b. 1,200 km
2006	20.000 m <sup>3</sup> navio	0,65 MPa, 221 K	2 MtCO <sub>2</sub> /ano	Europa do Norte	Campo de petróleo esgotado	\$20–30/t CO <sub>2</sub>	N/A	Distâncias do mar do Norte
2010	40,000 m <sup>3</sup> navio	0,7 MPa, 223 K	2.5 MtCO <sub>2</sub> /ano	Mar do Norte	Formação salina	a. \$15/t CO <sub>2</sub> b. \$17/t CO <sub>2</sub> c. \$18/t CO <sub>2</sub> d. \$22/t CO <sub>2</sub>	a. M\$ 153 b. M\$ 174 c. M\$ 193 d. M\$ 237	a. 180 km b. 500 km c. 750 km d. 1,500 km
2011	a. 2 x 1.500 m <sup>3</sup> Navio-cisterna b. 4 x 1.500 m <sup>3</sup> Navio-cisterna	2,65 MPa, 263 K	1 MtCO <sub>2</sub> /ano	Japão	Formação Geológica submarina	a. \$106/t CO <sub>2</sub> b. \$167/t CO <sub>2</sub>	a. M\$ 91 b. M\$ 142	a. 200 km b. 400–800 km
2014	13.000 m <sup>3</sup> navio	0,7 MPa, 223 K	0.8 MtCO <sub>2</sub> /ano	Noruega	Formação Johansen Aquífero Salino	– \$23/t CO <sub>2</sub>	M\$ 81	670 km
2016	a. 2 x 50.000 toneladas por navio b. 3 x 30.000 toneladas por navio	0,7 – 0,9 MPa, 218 K	a. 4.7 MtCO <sub>2</sub> /ano b. 2.6 MtCO <sub>2</sub> /ano	Noroeste da Europa	Formação salina	a. \$15/t CO <sub>2</sub> b. \$31/t CO <sub>2</sub>	a. M\$ 358 b. M\$ 394	a. 400 km b. 1,200 km
2017	a. 25.000 toneladas por navio b. 35.000 toneladas por navio c. 45.000 toneladas por navio	0,65 MPa, 223 K	0.93 MtCO <sub>2</sub> /ano	Noruega	Campo de petróleo esgotado	\$53/t CO <sub>2</sub>	M\$ 44 (navio) M\$ 52(navio) M\$ 60(navio)	300 – 730 km
2017	a. 5 x 10.000 toneladas por navio. 4 x 30.000 toneladas por navio c. 6 x 10.000 toneladas por navio d. 4 x 30.000 toneladas por navio	0,7 MPa, 218 K	a. 4,2 MtCO <sub>2</sub> /ano b. 2,1 MtCO <sub>2</sub> /ano c. 4,6 MtCO <sub>2</sub> /ano d. 2,6 MtCO <sub>2</sub> /ano	Mar do Norte	Jazida natural ou salina de gás esgotada ou formação	a. \$12/t CO <sub>2</sub> b. \$38/t CO <sub>2</sub> c. \$16/t CO <sub>2</sub> d. \$34/t CO <sub>2</sub>	a. M\$ 348 b. M\$ 461 c. M\$ 393 d. M\$ 465	a. 400 km b. 1,200 km c. 400 km d. 1,200 km
2018	10.000 toneladas por navio	0,65 MPa, 223 K	1 MtCO <sub>2</sub> /ano	Mar do Norte	Jazida natural ou salina de gás esgotada ou formação	\$12/t CO <sub>2</sub>	N/A	600 km
2020	3 x 10.000 toneladas por navio	0,8 MPa, 223 K	a. 1,8 MtCO <sub>2</sub> /ano b. 5 MtCO <sub>2</sub> /ano c. 10 MtCO <sub>2</sub> /ano	Mar do Norte	Offshore site de profundidade média	a. \$34/t CO <sub>2</sub> b. \$30/t CO <sub>2</sub> c. \$29/t CO <sub>2</sub>	M\$ 124 (navio buffer terra)	124 + em 1,000 km

Evidências demonstram que hidrocarbonetos e outros gases e fluidos, incluindo o CO<sub>2</sub>, conseguem ficar armazenados por milhões de anos, contudo, existem algumas fugas naturais que exigem algum cuidado na escolha de locais para mitigar a

existência de libertação de gases. A escolha do local deve ter em conta a capacidade de armazenamento e a capacidade de injetar CO<sub>2</sub>; uma capacidade satisfatória de retenção de CO<sub>2</sub>; o reservatório deve ser geologicamente estável para que o mesmo não seja comprometido. Alguns locais adequados para este armazenamento são reservatórios de petróleo e gás abandonados. Estes locais são uma mais-valia por apresentarem características geológicas adequadas para reter CO<sub>2</sub>, visto que já armazenaram anteriormente petróleo ou gás. Outra mais valia relaciona-se com o facto de já existirem estruturas adequadas para a injeção, visto que anteriormente já foi realizada a extração de petróleo e gás. O método terciário de extração de petróleo é outro método viável para o armazenamento de CO<sub>2</sub>. Ao utilizar o CO<sub>2</sub> para remover o petróleo e gás nas formações rochosas, garantimos que o mesmo fique aprisionado no reservatório enquanto extraímos o gás ou petróleo nele presente (Metz *et al.*, 2005)

As formações salinas podem ser utilizadas para armazenar CO<sub>2</sub>. As formações em questão encontram-se a profundidades elevadas, sendo constituídas por rochas sedimentares com lençóis de água ou salmouras. Estas formações são bastante abundantes e possuem grandes quantidades de água que não são adequadas para consumo humano ou utilização agrícola. O carvão garante alguma permeabilidade ao sistema. Nestas fraturas existe uma quantidade elevada de micro poros, onde é possível que ocorra a difusão e adsorção. O Carvão consegue adsorver gases como metano (CH<sub>4</sub>) e CO<sub>2</sub>, tendo uma maior afinidade para com o segundo. O dióxido de carbono gasoso será injetado através de poços, o mesmo irá dissipar-se nos diversos micro poros e é assim adsorvido. Esta adsorção leva a libertação de gases com menor afinidade, como o metano. Existem outras formações rochosas que permitem o armazenamento de CO<sub>2</sub>, como camadas de basalto, que são bastante comuns, que possuem uma baixa porosidade e baixa permeabilidade. Estas características levam à criação de fendas através das quais o CO<sub>2</sub> poderá escapar se não existir uma camada de proteção adequada (Metz *et al.*, 2005).

Um fator que poderá limitar o armazenamento são as impurezas presentes no fluxo de CO<sub>2</sub>, impurezas tais como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>S. A existência destas impurezas leva à necessidade de uma alteração dos requisitos de armazenamento que não existiria no caso de existir somente CO<sub>2</sub> puro. A principal alteração é a compressibilidade, fazendo com que o espaço ocupado seja maior. Na recuperação terciária de petróleo as impurezas alteram a solubilidade do CO<sub>2</sub>, reduzindo a eficácia da recuperação do petróleo, com exceção de SO<sub>x</sub> que tem o efeito reverso. A questão do armazenamento em carvão tem a ver com as impurezas, que têm efeitos semelhantes aos descritos na extração terciária de petróleo. A retenção de CO<sub>2</sub> em formações salinas reduzem a capacidade de dissolução e precipitação, sendo que a presença de SO<sub>x</sub> e CO<sub>2</sub> leva à lixiviação dos metais pesados presentes nas formações rochosas (Metz *et al.*, 2005).

Os custos de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações geológicas variam conforme as diferentes variáveis presentes no local selecionado (Metz *et al.*, 2005), os locais adequados para o armazenamento de CO<sub>2</sub> encontram-se discriminados na Figura 2.7. Em média os preços na Europa tendem a variar entre os 70 e 250€ por tonelada de CO<sub>2</sub>, este valor engloba o custo de armazenamento e o de captura (Lockwood, 2023). A nível mundial os preços de armazenamento com os valores ajustados para 2024, com recurso ao CEPCI, tendo em conta os valores de 2019, variam conforme a quantidade de CO<sub>2</sub> armazenada por ano num determinado local. Os valores variam entre os 4,88 e 27,94€ por tonelada de CO<sub>2</sub>. Para além destes valores existe o custo de monitorização que varia entre 6,32 e 14,05€ por tonelada (Smith *et al.*, 2021).

Existe a possibilidade de realizar o armazenamento de dióxido de carbono no oceano através de métodos inorgânicos que podem ser aplicados a uma escala industrial (Metz *et al.*, 2005).

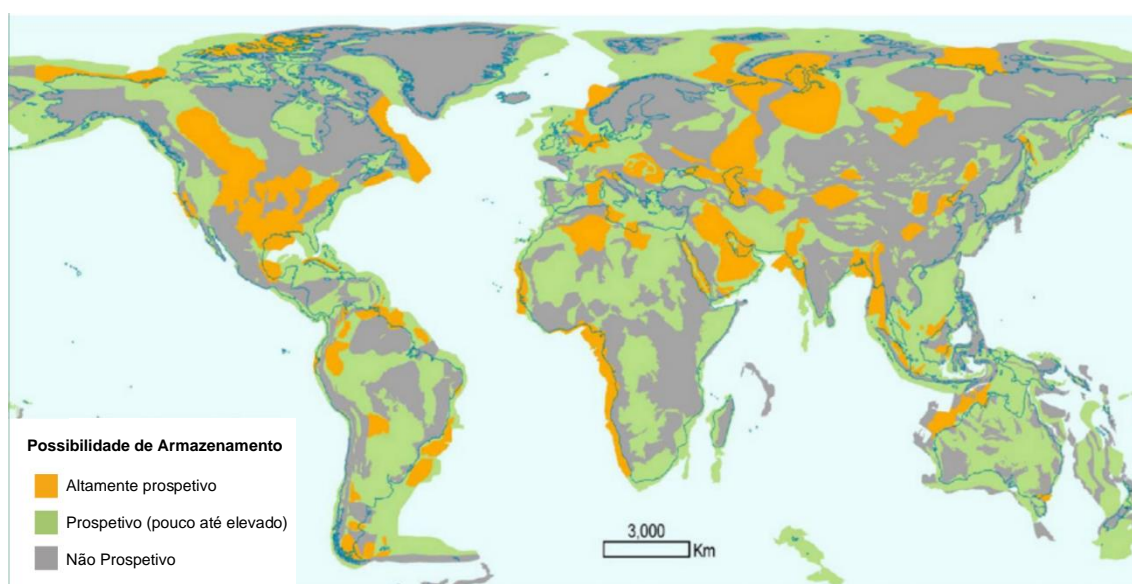
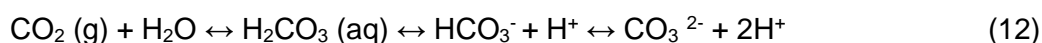
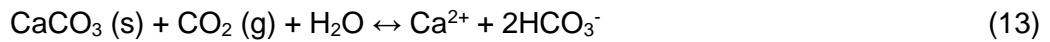


Figura 2.7 - Potenciais locais de armazenamento de CO<sub>2</sub> (UNECE, 2021).

O oceano tem a capacidade de reter CO<sub>2</sub> por um longo período, por milhares de anos, interagindo com a superfície. Quanto mais funda for a descarga no oceano, maior será o tempo da sua retenção. O armazenamento de CO<sub>2</sub> no oceano passa pela respetiva captura, compressão e transporte, como descrito anteriormente, e a sua posterior libertação no fundo do oceano. Assim que o CO<sub>2</sub> é libertado o mesmo é dissolvido na água, como é possível ver na reação abaixo, e será integrado no ciclo carbónico do oceano (Metz *et al.*, 2005).



A retenção também pode ser realizada através da dissolução de CO<sub>2</sub> com minerais de carbonato. O pretendido é promover a reação descrita abaixo, que consiste na reação de calcário com o dióxido de carbono e água para formar íons de cálcio e bicarbonato. Por cada mol de CaCO<sub>3</sub> que reage, 0,8 moles adicionais são armazenados (Metz *et al.*, 2005).



Deste modo é possível aumentar o armazenamento de carbono no oceano, tanto a curto como a longo prazo. O tempo de retenção pode ser limitado pela eventual sedimentação de CaCO<sub>3</sub> e/ou a redução do sedimento de CaCO<sub>3</sub> (Metz *et al.*, 2005).

Hidratos sólidos (CO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>), também conhecidos como clatratos de CO<sub>2</sub>, tratam-se de sólidos cristalinos, que são criados através da reação de água com CO<sub>2</sub> concentrado em condições normais do oceano. Os hidratos possuem uma densidade superior à da água do oceano, sendo o mesmo um sólido cristalino. O hidrato tende a dissolver-se na água do oceano se as condições não forem adequadas para que os hidratos se mantenham estáveis, contendo em si o dióxido de carbono capturado. Os hidratos serão armazenados no fundo do oceano, aproximadamente 1000 metros de profundidade. Para que os mesmos não se dissolvam é necessário garantir que a temperatura seja de aproximadamente 10°C e a pressão de aproximadamente de 10 MPa. Caso estas condições não existam os hidratos serão dissolvidos na água e libertarão o CO<sub>2</sub> capturado para o oceano. (Castellani, 2023; Metz *et al.*, 2005).

Outros métodos propostos como alternativas para armazenar CO<sub>2</sub> no oceano, passam pela emulsão de água - CaCO<sub>3</sub>- CO<sub>2</sub> que visa a projeção de calcário, obtido em terra, através de plumas de emulsão no oceano. É referida também a possibilidade de armazenar o CO<sub>2</sub> em sedimentos de carbonato, que impedem o contacto com água, fazendo com que este método seja semelhante aos descritos no armazenamento em formações geológicas. Existe a possibilidade de criar blocos sólidos de CO<sub>2</sub> com uma densidade de 1,5 t m<sup>-3</sup>, garantindo assim que estes afundem rapidamente e potencialmente penetrando o fundo do oceano. Contudo, este método é bastante dispendioso do ponto de vista financeiro. Uma proposta passa por injetar diretamente gases de combustão no oceano sem realizar qualquer separação de CO<sub>2</sub>, este processo não deverá ser aplicado devido aos custos da sua compressão (Metz *et al.*, 2005).

A capacidade de reter dióxido de carbono nos oceanos está correlacionada com o equilíbrio do CO<sub>2</sub> atmosférico, a sua concentração e o respetivo *pH*. É possível observar na Figura 2.8 a interação entre as diferentes variáveis e os parâmetros

necessários para estabelecer o equilíbrio. Para além das variáveis mencionadas, é importante também levar em conta os custos associados a toda a operação e os impactos ambientais que advêm deste armazenamento (Metz *et al.*, 2005).

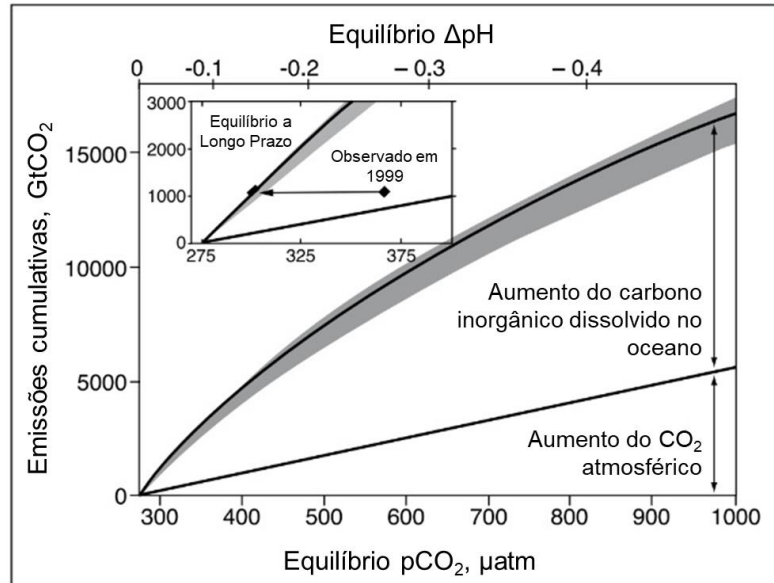


Figura 2.8 - Interação de fatores que influenciam a capacidade de retenção de CO<sub>2</sub> no oceano (Metz *et al.*, 2005).

Com a observação dos CFC (clorofluorocarbonetos) e radiocarbonetos é possível compreender o nível de isolamento referente ao fundo do mar. A absorção destes compostos pelo oceano e o seu decaimento são medidos em anos, quanto maior for este valor maior a sua capacidade de isolamento. Tendo em conta o equilíbrio do CO<sub>2</sub> é possível aferir que a idade do oceano pacífico norte é de 700 a 1000 anos, e no atlântico ronda os 300 anos. Desta forma o equilíbrio do carbono injetado no oceano ficará em equilíbrio com a atmosfera durante 300 a 1000 anos (Metz *et al.*, 2005).

O método para injetar carbono no oceano pode variar dependendo das condições presentes no respetivo local. As formas disponíveis para este armazenamento podem ser conseguidas através da libertação numa coluna de água (*Water Column Release*), este método consiste na dispersão de CO<sub>2</sub> líquido a uma profundidade de 1000 metros ou mais, dependendo da tecnologia disponível. O transporte para o fundo do oceano será realizado com recurso a condutas comuns utilizadas a nível terrestre, também utilizados na extração terciária de petróleo. Um dos objetivos é reduzir as alterações químicas locais no oceano, através da utilização de diversos difusores ou outros meios para que a injeção inicial seja mais diluída. A injeção do dióxido de carbono pode ser feita através de plataformas presentes no oceano, petroleiros ou através de um tubo rebocado até à zona de descarga. É

realizado um arrefecimento do CO<sub>2</sub> de forma a reduzir a pressão que seria necessária atingir, as condições necessárias a atingir são de -55 graus celsius e uma pressão de 6 bar (Metz *et al.*, 2005).

Foi proposto criar lagos de CO<sub>2</sub> no fundo do oceano, através do uso de um líquido pastoso de CO<sub>2</sub> conjugado com gelo seco e soltar o mesmo a uma profundidade de entre 200 e 500 metros. O gelo seco possui uma densidade superior à água do oceano causando que o líquido pastoso afunde. A dimensão inicial é importante para garantir que esta possa afundar mais de 3000 metros. Para garantir as condições necessárias, existirá um controlo da quantidade do gelo seco com recurso a um motor que fornecerá energia, um compressor, um condensador e um sistema de tubagens. É dada preferência ao método de libertação numa coluna de água devido à simplicidade do processo e à menor possibilidade de existirem danos nas estruturas e equipamentos devido a ventos e ondas (Metz *et al.*, 2005).

Existem vários riscos associados à libertação de CO<sub>2</sub> em ambiente marinho. Estes riscos acabam por ter diversos impactos no ambiente aquático, alguns destes riscos e impactos a nível biológico e fisiológico (Metz *et al.*, 2005).

Do ponto de vista dos impactos e riscos biológicos existe uma limitação que passa pelo baixo nível de conhecimento que temos dos ecossistemas presentes nas profundezas do oceano. A dissolução de CO<sub>2</sub> no oceano leva à sua redução do *pH* e leva a menores saturações de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> levando à dissolução das conchas dos organismos vivos, esta reação levará à produção de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. As espécies desenvolveram a capacidade de sobreviver em condições onde exista uma baixa concentração de CO<sub>2</sub>, não sendo assim claro que espécies marinhas sejam capazes assim de subsistir num ambiente com elevados níveis de dióxido de carbono e águas ácidas. É de esperar que um grande aumento de CO<sub>2</sub> e da acidez das águas leve a uma elevada mortalidade das espécies marinhas das profundezas do oceano. Contudo, estudos foram feitos em espécies de águas rasas, não sendo assim possível fazer uma avaliação completa dos impactos para ecossistemas relacionados com águas profundas. No entanto, podem existir alterações drásticas no ecossistema (Metz *et al.*, 2005).

A nível fisiológico é possível perceber que existirão impactos diretos em animais de sangue-frio que respiram em ambientes aquáticos. Nestas situações ocorrerá uma condição chamada de hipercapnia, é possível explicar a mesma como a difusão de CO<sub>2</sub> pelo organismo. A difusão do CO<sub>2</sub> ocorre devido à elevada concentração de CO<sub>2</sub> na água. Os efeitos a curto prazo passarão por dificuldade na respiração, narcose e morte (Metz *et al.*, 2005).

Em animais marinhos de águas mais superficiais, como peixes, por possuírem recetores de CO<sub>2</sub>, os mesmos são capazes de ter comportamentos que respondam a concentrações mais elevadas de CO<sub>2</sub>. No entanto, nem todos os animais têm esta

capacidade, podendo até nadar para zonas com altas concentrações de CO<sub>2</sub> devido ao cheiro de comida. É possível excluir estes efeitos de mamíferos e tartarugas por estes animais possuírem uma maior concentração de CO<sub>2</sub> no seu corpo. Todavia, as cadeias tróficas podem ser alteradas, tendo um impacto em todas as espécies marinhas (Metz *et al.*, 2005).

A variação do *pH* tem influência na fauna e flora marítima. Ao alterar estas condições, ao se desenvolver um ambiente mais ácido, é expectável que ocorra uma alteração na produção e produtividade de algas e espécies de bactérias heterotróficas, existirão assim alterações nos processos de calcificação e descalcificação e haverá impactos graves no metabolismo do Zooplâncton, espécies que residem no fundo do oceano e peixes. Para além das questões abordadas, o ambiente marinho sofrerá alterações, nomeadamente: No sistema de carbonatos; A nitrificação de nutrientes como fosfato, silicatos e amónia; Absorção de elementos essenciais e tóxicos. O baixo *pH* reduz a associação de metais com partículas, aumentando assim a quantidade de metais livres biologicamente disponíveis. A ingestão de metais essenciais e não essenciais por parte de invertebrados marinhos altera-se, aumentando a ingestão de metais, poderá ter implicações toxicológicas nos animais que façam esta ingestão (Metz *et al.*, 2005).

A utilização de carbono neste processo baseia-se no aproveitamento do carbono recolhido para criar produtos com valor económico. A utilização poderá ser subdividida em 3 áreas: a mineralização, a biológica e a química. É de notar que nem todos estes processos de utilização equivalem a uma retenção permanente de CO<sub>2</sub> (UNECE, 2021).

A mineralização consiste na incorporação de CO<sub>2</sub> em betão. Este processo é o mais promissor no que toca à criação de um mercado de CO<sub>2</sub>. O processo de incorporação é eficiente do ponto de vista energético, utilizando uma baixa quantidade de energia externa (UNECE, 2021).

A utilização de CO<sub>2</sub> armazenado em produtos químicos possui diversas aplicações. Atualmente é pouco utilizado, mas é possível aplicá-lo na produção de fertilizantes à base de ureia e alguns polímeros. No futuro, com o crescimento da economia de carbono, é proposto utilizar o CO, juntamente com H<sub>2</sub>, para criar combustíveis sintéticos como gás de síntese e metanol (UNECE, 2021).

Do ponto de vista biológico existe a oportunidade de promover o crescimento das plantas com utilização de *Biochar* para aumentar a qualidade dos solos (Hepburn *et al.*, 2019; UNECE, 2021).

Para além das possíveis aplicações já citadas ainda é viável utilizar o CO<sub>2</sub> para gasificar bebidas, na extração terciária de petróleo, em extintores, em fragrâncias e em processos de refrigeração e produção de gelo (UNECE, 2021). A Figura 2.9 resume e ilustra as possíveis utilizações do CO<sub>2</sub> capturado.

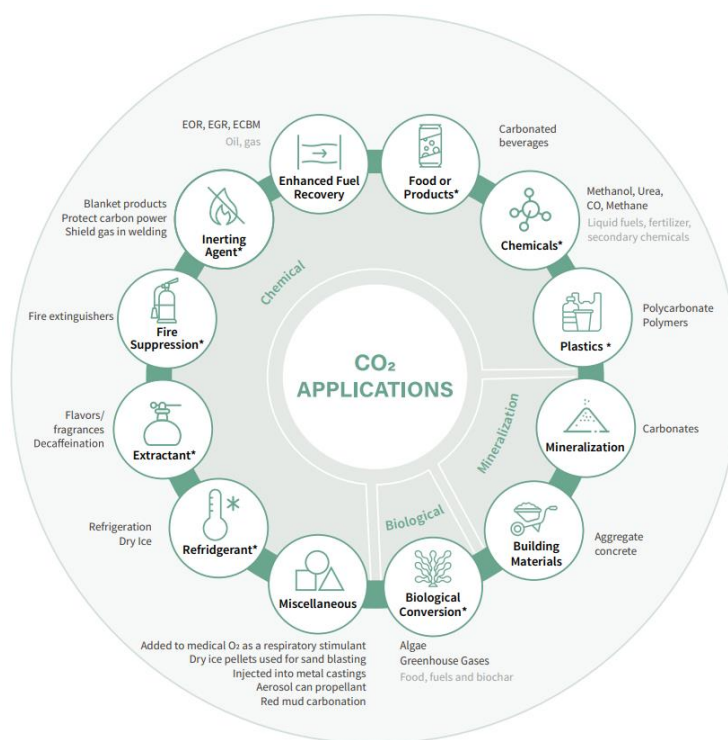


Figura 2.9 - Aplicações para o CO<sub>2</sub> capturado (UNECE, 2021).

Atualmente o método mais comum referente à utilização de carbono é a extração terciária de carbono que já faz uso de dióxido de carbono desde os anos 70 do século passado. Este método tem a capacidade de reter o CO<sub>2</sub> permanentemente. Outro processo que garante a retenção quase permanente, por milênios, é a captura de CO<sub>2</sub> através de um processo fotossintético, que leva a produção de biomassa que será utilizada para produzir energia. A implementação de dióxido de carbono na produção de betão é uma alternativa muito viável devido à sua forte capacidade de retenção de CO<sub>2</sub>, poderá retê-lo mesmo por milênios, sendo que existe a sua libertação quando o betão é exposto a condições de elevada acidez (Hepburn *et al.*, 2019; Jeffrey *et al.*, 2019).

A utilização de CO<sub>2</sub> em processos químicos já tem alguma utilização na produção de metanol, ureia e plásticos. O tempo de retenção nestes produtos varia dependendo do produto criado, podendo assim reter o CO<sub>2</sub> durante alguns dias a décadas. Os processos responsáveis pela libertação do carbono recolhido passam pela própria decomposição do produto, no caso dos plásticos, ou em processos de hidrólise. A produção de combustíveis tais como o metanol, metano, entre outros, têm somente a capacidade de armazenar o CO<sub>2</sub> num período de dias a meses, até o mesmo ser utilizado e o CO<sub>2</sub> seja libertado no processo de combustão. Uma das aplicações do CO<sub>2</sub> é o crescimento de bioalgas e a sua posterior utilização para produzir biocombustíveis, biomassa e bioprodutos. A sua capacidade de armazenar o

CO<sub>2</sub> varia de semanas a meses, sendo libertados na combustão, quando se trata de um biocombustível, ou no seu consumo, quando um bioproduto (Hepburn *et al.*, 2019).

### 2.4.3 Oxicombustão

A oxicombustão é um método que visa obter um gás de combustão muito rico em CO<sub>2</sub> através da queima de combustível com O<sub>2</sub> de elevada pureza, aproximadamente 100%. As principais diferenças de uma combustão normal que utiliza ar como comburente é a eliminação do Azoto (N) presente no ar, que equivale a 71% da constituição do ar. A remoção do azoto leva a que o produto final da oxicombustão, na sua grande maioria, seja CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Após a remoção de H<sub>2</sub>O é possível capturar 90% do CO<sub>2</sub> do gás de combustão gerado da oxicombustão. Outra alteração que ocorre é a redução do gás de combustão para um quinto do volume em comparação quando o ar é o comburente (Uchida *et al.*, 2013). A aplicação deste processo é feita no contexto da captura, utilização e armazenamento de carbono, na fase de captura (Stanger *et al.*, 2015).

Contudo, esta questão é somente aplicável do ponto de vista teórico, pois no gás de combustão surgem outros produtos químicos que não são o CO<sub>2</sub> nem o H<sub>2</sub>O. Isto deve-se a vários fatores como a dissociação de diferentes compostos químicos na chama, impurezas presentes no combustível e fugas que permitem a entrada de ar e a combustão incompleta. Mesmo com estes possíveis problemas, o produto final, gás de combustão, será sempre na sua grande maioria constituído por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Nemitallah *et al.*, 2017).

As principais vantagens associadas à oxicombustão relacionam-se com a possibilidade de armazenar diretamente o gás de combustão sem necessitar de realizar a sua separação; existe uma redução das emissões de NO<sub>x</sub> neste processo; A combustão irá possuir um maior rendimento devido ao oxigénio mais rico; são gerados poucos resíduos líquidos e sólidos (Perrin *et al.*, 2014; Uchida *et al.*, 2013).

Devido à praticamente inexistente quantidade de azoto no processo de combustão, torna-se necessário proceder a recirculação do gás de combustão que é gerado na reação. Este é introduzido na caldeira onde ocorre o processo de combustão, impedindo que a temperatura de combustão aumente de uma forma muito acentuada (Stanger *et al.*, 2015; Uchida *et al.*, 2013).

O processo de oxicombustão para ser operado necessita, geralmente, de uma unidade de separação do ar, que tem como objetivo a produção de oxigénio; uma caldeira onde irá ocorrer a combustão; Uma unidade de processamento do gás de combustão que será responsável pela limpeza do gás ou por realizar o controlo da qualidade do gás recolhido; Unidade de Processamento de CO<sub>2</sub>, último procedimento de purificação antes de o CO<sub>2</sub> ser transportado e armazenado (Stanger *et al.*, 2015).

A produção de oxigénio para o processo de oxicombustão pode ser realizado de duas formas, através de unidades de separação de oxigénio ou membranas de transporte de iões. A unidade de separação de oxigénio tem como principal objetivo retirar o oxigénio do ar para que este posteriormente seja utilizado no processo de combustão. A utilização deste método para obter oxigénio necessita de energia adicional para que seja possível realizar a separação do oxigénio. Esta energia será utilizada para alimentar o processo de separação criogénica ou para o aquecimento do gás caso a separação seja feita por membranas (Nemitallah *et al.*, 2017).

O segundo método que faz uso das membranas de transporte de iões, procede à separação e à combustão de forma simultânea na mesma unidade. Estas membranas procedem à separação do oxigénio quando este entra na camara de combustão. Assim que o oxigénio permeado, que atravessou a membrana, entra na unidade onde ocorre a combustão, o mesmo é queimado juntamente com o combustível num meio com uma elevada concentração  $\text{CO}_2$  recirculado. Por ser utilizada somente uma unidade para a separação de oxigénio e combustão, possibilita que o sistema seja mais compacto. Também não existe a necessidade de utilizar mais energia, para além da que é necessária para o processo, visto que as membranas utilizarão a energia, sob forma de calor, para aquecer as membranas (Nemitallah *et al.*, 2017).

O método mais comum para a separação do oxigénio é a separação criogénica que é realizada na unidade de separação de oxigénio. Este método é dispendioso, tendo isto em conta, tem existido um investimento em novas tecnologias para reduzir os custos. As membranas têm sido um alvo de estudo, sendo que neste processo são utilizadas membranas feitas de polímeros e/ou de cerâmica. As membranas de polímeros permitem passar um elevado fluxo de oxigénio, contudo existe também a passagem de azoto. As membranas de cerâmica são bastante diferentes, gerando oxigénio com uma elevada pureza, não permitindo assim a passagem dos restantes constituintes do ar, contudo o fluxo de oxigénio é muito baixo (Nemitallah *et al.*, 2017).

Do ponto de vista de custos é possível comparar a oxicombustão aos métodos referidos previamente, nomeadamente a captura após e antes da combustão. Como é possível ver pela Tabela 2.9, os custos foram uniformizados para valores de 2024. A oxicombustão é o processo que usa a menor quantidade de combustível fazendo assim com que seja o processo menos dispendioso neste requisito. A oxicombustão é tão eficaz quanto a captura de carbono através de processos de pré-combustão (Kheiririk *et al.*, 2021).

Tabela 2.9 – Comparação de parâmetros dos diferentes tipo de captura de carbono (Kheiririk *et al.*, 2021).

Parâmetro	Pré-combustão	Pós-combustão	Oxicombustão
Captura de Carbono	90%	92%	90%
Combustível Necessário	24,820 kg/h 217432 t/ano	22,340 kg/h 195432 t/ano	21,100 kg/h 184836 t/ano
Custo do Combustível (€/ano)	21 533 705 €	193 818 246 €	18 305 509 €

O processo de Pré-Combustão é o processo mais dispendioso devido à complexidade e às diversas unidades necessárias para operar o mesmo, isto faz com que os custos de operação e implementação sejam mais proibitivos (Kheiririk *et al.*, 2021).

No que toca a questão de consumo elétrico a oxicombustão apresenta os menores valores, sendo estimado que o consumo de eletricidade seja de 126,50 € por MWh. Em comparação aos 190,88 €/MWh para a pós combustão e os 199,02 €/MWh na pré-combustão. É de notar que estes valores são voláteis e prendem-se muito aos valores do combustível, estes custos foram uniformizados para os valores de 2024 com recurso ao CEPCI. Mas é possível assim compreender que do ponto de vista de consumo de eletricidade o que consegue atingir os valores mais baixos é a oxicombustão. Contudo, é importante ter em conta a corrosão dos diferentes elementos presentes nestes três processos, que necessitará de manutenção mais ou menos frequente dependendo da quantidade de produto que será concretizado (Kheiririk *et al.*, 2021).

No que toca à implementação de um destes 3 processos, o processo de pós-combustão é o mais atrativo do ponto de vista financeiro, no que toca a sua implementação, este também é o método que causa menores disrupções em todo o processo. Para além dos custos serem menores, a tecnologia em causa é a que apresenta uma maior maturidade em comparação com as outras 3, sendo assim a mais viável (Kheiririk *et al.*, 2021).

#### 2.4.4 Substituição dos Combustíveis

De forma a mitigar as emissões de gases de efeito de estufa como o CO<sub>2</sub>, é importante a aplicação de combustíveis que substituam na sua totalidade ou parcialmente os combustíveis fósseis.

Uma das alternativas presentes para esta alteração baseia-se na substituição do carvão por biomassa.

A biomassa mais adequada para utilizar no processo de produção de aço é a que provém de troncos de árvores. O principal motivo relaciona-se com uma baixa produção de cinzas, por possuir uma baixa quantidade de enxofre e porque os produtos prejudiciais que se encontram nas cinzas, como Sódio e Potássio,

encontram-se a níveis viáveis. Biomassa herbácea, como a casca das árvores ou palha, não é adequada devido à elevada formação de produtos que são prejudiciais, como é o caso do enxofre (Suopajärvi *et al.*, 2018).

Um das características que diferencia a biomassa do carvão e o coque, é a existência de uma baixa quantidade de carbono e uma quantidade de oxigénio mais elevada. A quantidade de compostos voláteis na biomassa também é elevada. Um dos problemas que surge referente à utilização de biomassa é a sua quantidade de humidade, sendo equivalente a aproximadamente 60% aquando do seu corte, isto exige que a biomassa tenha um tratamento prévio que reduza a humidade presente na mesma. A biomassa enquanto combustível tem uma baixa densidade energética e uma baixa densidade aparente, são hidrofílicos e têm uma degradação biológica (Suopajärvi *et al.*, 2018).

Na questão energética existem consumos no que toca à necessidade de triturar os troncos de madeira recolhidos, obrigando a existência de estações/unidades específicas para que este processo seja possível. Para além dos custos associados ao processo, ainda existe a necessidade do transporte e armazenamento que terá também irá envolver custos (Suopajärvi *et al.*, 2018).

Estas características da biomassa são uma desvantagem na produção de aço, visto que assim a queima de biomassa não produz um gás que satisfaça as necessidades do processo no que toca a um agente redutor. Assim, para que seja possível utilizar biomassa em processos metalúrgicos, é necessário existir um pré-tratamento que melhore as suas propriedades (Suopajärvi *et al.*, 2018).

De forma a garantir que a combustão decorra de uma forma adequada, é essencial proceder à redução da humidade da biomassa, de 50 a 60% para os 10%. Para tal recorre-se, principalmente, a secadores rotativos ou a secadores em tapetes industriais. Os secadores rotativos têm uma capacidade total de 75 t/h de produto seco (Suopajärvi *et al.*, 2018).

A utilização somente de biomassa para a produção de aço não é viável por não satisfazer as necessidades do ponto de vista do agente redutor, tal como do ponto de vista económico, uma vez que irá existir um aumento considerável na procura de biomassa. Segundo o estudo de (Lundmark *et al.*, 2024), na Suécia, onde se tem apostado no hidrogénio como agente redutor na produção de aço, ao transitar para biomassa como principal combustível nestes processos, irá aumentar a procura de biomassa e assim o seu preço pode chegar a duplicar em relação ao preço atual. Na Suécia o consumo de biomassa já se encontra muito próximo do limite máximo do que é o seu consumo sustentável. Este fator levará a que com o aumento do consumo de biomassa, tornando assim a biomassa de outros países seja mais barata do que a do próprio país, levando a que seja melhor proceder à troca de biomassa entre países (Lundmark *et al.*, 2024).

Uma das alternativas que poderá ser utilizada para substituir o carvão e coque no processo de produção de aço é a utilização de hidrogénio verde para proceder à queima com o objetivo fornecer energia ao processo de redução direta (Hoffmann *et al.*, 2020).

## 2.5 Discussão sobre a Indústria do Aço

Inicialmente, é de referir que pela análise dos diferentes métodos para a descarbonização da indústria do aço é possível aferir que, a curto prazo, é possível implementar a substituição do carvão ou coque por biomassa. Outro método que pode ser implementado a curto prazo é a captura de carbono. Sendo que a longo prazo seja prevista a utilização de fornos que utilizem hidrogénio como combustível e agente redutor. Aos dias de hoje, é possível ver que sistemas de captura e armazenamento de carbono são utilizados, e em alguns locais a utilização de biomassa como combustível. A questão da utilização de hidrogénio como combustível e como agente redutor prende-se na sua disponibilidade.

Segundo os dados recolhidos pelo IPCC, é possível concluir que a implementação de tecnologias de captura e armazenamento de carbono resulta numa redução das emissões da indústria do aço entre 5 e 34%. A substituição do combustível fóssil utilizado por biomassa estima-se que reduza em 5 a 9% as emissões de carbono (IPCC, 2022a).

Do ponto de vista da implementação de alternativas completamente livres de carbono, no que diz respeito ao processo, passa pela implementação de um sistema que opere com um forno que tenha Hidrogénio Verde como agente redutor e que o utilize como combustível para gerar energia.

Do ponto de vista de instalação de um forno que opere à base de hidrogénio, com capacidade de produzir 2 Mt de aço líquido por ano, irá custar por volta de 543 milhões de euros. Neste processo, para evitar a emissão de carbono, deve-se optar por um forno de arco elétrico para transformar o ferro em aço, sendo que o custo para a instalação é de 468 milhões de euros. Na vertente operacional, deste processo, por cada tonelada de aço líquido produzido custa, em termos de recursos consumíveis 142€. Tendo em conta a questão da mão de obra, foi estimado que por cada tonelada de aço líquido produzido o valor é aproximadamente 51 €. Ao todo uma tonelada de aço líquido tem um custo de produção de 253 €. A este valor deve ainda ser acrescentado os consumos elétricos que irão variar conforme a quantidade de aço produzido e o preço a que a eletricidade seja vendida. (Andersson, 2022). Os custos referentes a instalação, operação e recursos foram uniformizados para valores de 2024 com recursos ao CEPCI.

Este método de produção de aço é um processo que não apresenta emissões de CO<sub>2</sub>, diretamente. Contudo, é um processo que se encontra muito dependente do preço do hidrogénio e da sua produção.

Atualmente o preço do hidrogénio encontra-se nos 4,60 €/kg, um preço que ainda não é viável para a produção totalmente limpa de aço. Estima-se que com os avanços tecnológicos e com o amadurecimento da formação de hidrogénio, o preço baixe.

As grandes problemáticas que surgem na produção de hidrogénio é o seu elevado consumo de eletricidade e nos recursos necessários para a eletrólise, nomeadamente alguns metais preciosos como o irídio, ruténio e platina (Schéele, 2023).

Os avanços tecnológicos podem facilitar a produção de hidrogénio verde e permitir que a escala de produção de hidrogénio aumente e que os custos de operação diminuam (Agius, 2024; Andersson, 2022). Foi descoberto um processo que permite reduzir os recursos necessários para a produção de hidrogénio, nomeadamente a redução do consumo de irídio. Concluiu-se que é possível reduzir em 96% a utilização de irídio na produção de hidrogénio verde através da eletrólise. O estudo levado a cabo propõe assim a utilização da conjugação de átomos de irídio em óxido de manganês para reduzir assim a utilização de irídio (Agius, 2024).

Para além das dificuldades presentes na sua produção, o hidrogénio também é um combustível de difícil transporte e armazenamento (Hren *et al.*, 2023). Tendo em conta este fator, poderá ser vantajosa a produção de hidrogénio *in situ* para reduzir os custos e as perdas energéticas associadas ao seu transporte. Para tal, ao construir um forno que opere a hidrogénio, poderá ser uma mais-valia do ponto de vista financeiro e ambiental, a instalação de um eletrolisador juntamente com os outros dois fornos. Este eletrolisador tem um custo de instalação de 320 milhões de € com uma capacidade de 656 MW, este valor foi uniformizado para o valor de 2024 com recurso ao CEPCI. Por norma, para a produção de uma tonelada de Hidrogénio são necessários 50 MWh. É possível reduzir o preço da produção de hidrogénio através da venda de oxigénio que é gerado, como subproduto, na eletrolise (Andersson, 2022).

Enquanto não for possível utilizar hidrogénio verde na totalidade do processo da redução direta do minério de ferro, uma solução a curto e médio prazo para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> é utilizar somente o método da redução direta do minério de ferro, optando por utilizar diferentes combustíveis. A redução direta do minério de ferro, mesmo quando utilizado carvão no processo, emite 38% menos CO<sub>2</sub> do que o processo convencional referente ao alto forno (Ling *et al.*, 2024). Ao substituir o carvão por outros combustíveis, é possível obter melhores resultados. A substituição do carvão por gás natural reduz as emissões de dióxido de carbono, passando de 1613 kg CO<sub>2</sub>/t quando utilizam carvão, para os 624 kg CO<sub>2</sub>/t (Ling *et al.*, 2024).

A utilização de biomassa neste processo também é uma alternativa para reduzir as emissões. Contudo, o problema prende-se na impossibilidade de utilizar somente biomassa como combustível no processo, por não produzir a quantidade necessária de agente redutor, sendo necessário usar em parte carvão para compensar. A utilização somente de biomassa também pode ser uma alternativa no caso de ser utilizado um agente redutor à parte, de preferência hidrogénio verde (Suopajärvi *et al.*, 2018).

Para compreender a possibilidade de implementação de biomassa é necessário ter em conta algumas variáveis que assentam na sustentabilidade da utilização de biomassa. As variáveis passam pela área florestal do país e a área agrícola disponível. Ao ter estas variáveis em conta é possível avaliar que países poderão recorrer à utilização de biomassa na produção de aço de uma forma sustentável. Alguns países que têm uma elevada quantidade de área florestal e área agrícola que podem implementar a utilização de biomassa na produção de uma forma sustentável são, a Colômbia, Austrália, Canada, Chile, Argentina, Argélia, Sérvia, Suécia e Finlândia. Nestes países até a implementação de hidrogénio verde poderá ser utilizada a biomassa como combustível para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> (Mandova *et al.*, 2018).

O preço da biomassa é volátil dependendo muito da disponibilidade de cada país. Os valores atualmente para a biomassa nos Estados Unidos da América rondam os 26,11 € por tonelada (Statista, 2024). Na europa, os preços variam dependendo da região, na europa do sul e central uma tonelada de biomassa poderá custar 41,31€, enquanto que na europa do leste já tem um valor de 29,23 € (Pérez-Vega *et al.*, 2022). Os valores referentes à europa foram uniformizados para valores de 2024 com recurso ao CEPCI.

A captura, armazenamento e utilização de carbono é uma medida que já é utilizada e está previsto que a sua utilização aumente. Em 2020 foi possível verificar que se encontravam em funcionamento 22 estabelecimentos que procediam à captura de carbono. Sendo que a grande maioria localiza-se na América do Norte, 14 ao todo. Existem vários projetos para a instalação de processos de captura de carbono, em 2020 é possível aferir que existiam 45 projetos em diversas fases de desenvolvimento, sendo que a maior parte destes projetos encontram-se na europa, estando prevista a construção e operacionalização de 20 projetos de captura de carbono (IOGP, 2020). Na Figura 2.10 encontra-se representada a evolução prevista, no que diz respeito a utilização, de unidades de captura de carbono.

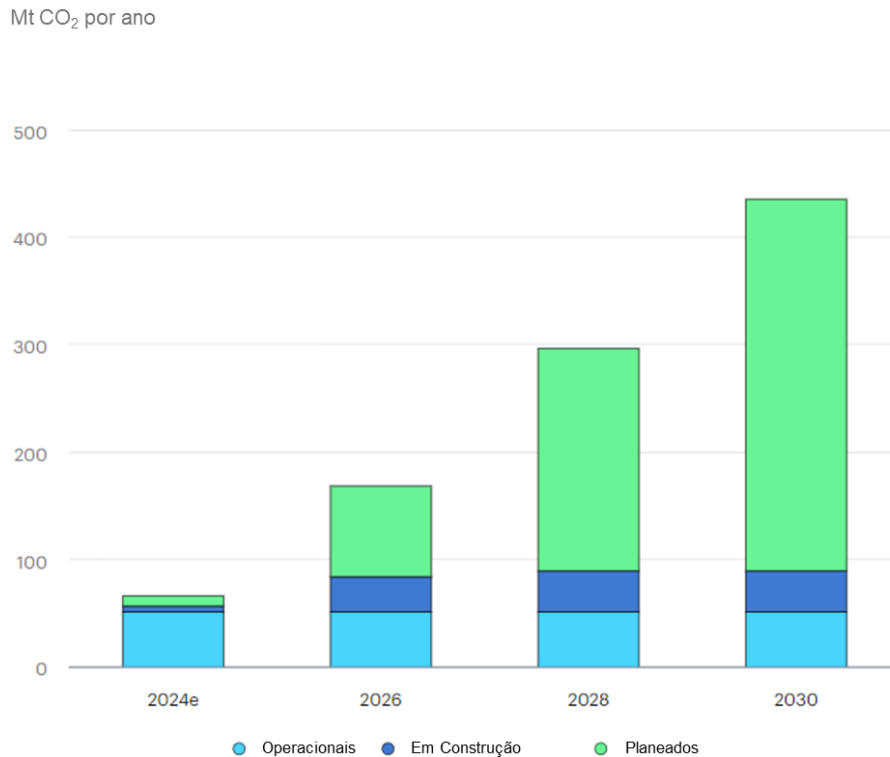


Figura 2.10 - Captura de CO<sub>2</sub> atual e previsão de captura até 2030 (IEA, 2024).

A construção de uma estação de captura de carbono que tem a capacidade de capturar 1 Mt/ CO<sub>2</sub> tem um custo de 135,30 milhões de euros. Na concepção desta estação é importante a escolha do método de captura/separação de CO<sub>2</sub>, sendo este o principal fator que determina a maturidade da estação de captura de carbono. Os custos de operação têm um valor anual de 27,29 milhões de euros. Os principais gastos são o combustível e mão de obra necessário para a captura de carbono, sendo que o valor anual é de 7,49 milhões de euros em relação ao combustível e de 16,23 milhões de euros para a mão de obra. Outro gasto que não poderá ser desprezado é o preço anual das aminas, o absorvente que é utilizado para capturar o CO<sub>2</sub>, mesmo com a regeneração destas aminas, o custo das mesmas reflete-se em 2,27 milhões de euros por ano (Kimura, Shинchi, & Saimura, 2022). Estes custos foram uniformizados para valores de 2024 com recurso ao CEPCI.

A separação de CO<sub>2</sub> do gás de combustão pode ser realizada através da captura de CO<sub>2</sub> antes da combustão, após a combustão ou através da oxícombustão. No que diz respeito a eficiência e a maturidade tecnológica o método mais adequado é a captura pós-combustão com recurso a aminas para absorver o CO<sub>2</sub>, sendo o segundo método mais barato. A oxícombustão possui diversas vantagens, do ponto de vista de emissões de poluentes, emitindo somente CO<sub>2</sub> na sua grande maioria, que pode ser diretamente capturado sem necessitar uma separação mais exigente de um ponto de vista tecnológico. Contudo, o processo não se encontra suficientemente

desenvolvido para ser utilizado a uma grande escala. Este, dos 3 métodos, é o que menos combustível consome, sendo assim o mais barato dos 3. A captura de CO<sub>2</sub> antes da queima do combustível, para além de apresentar os piores resultados no que toca à eficiência de captura de carbono, também é o mais dispendioso do ponto de vista energético. Assim, a captura de CO<sub>2</sub> após a combustão é o processo mais adequado atualmente, devido a sua maturidade tecnológica e a eficácia do processo (Kheirnik *et al.*, 2021; Metz *et al.*, 2005; Nemitallah *et al.*, 2017).

O transporte de CO<sub>2</sub> é feito na sua grande maioria por *pipelines* ou por navios, sendo ambos os métodos eficazes e maduros tecnologicamente. A segurança destes métodos é elevada apresentando poucas falhas. Contudo, do ponto de vista ecológico, as pipelines são menos poluentes, visto que os navios utilizam combustíveis muito poluentes no seu transporte (Al Baroudi *et al.*, 2021; Metz *et al.*, 2005).

O armazenamento de CO<sub>2</sub> pode ser realizado em formações geológicas ou no oceano. O armazenamento em formações geológicas já é realizado há muitos anos aquando da extração terciária de petróleo. O CO<sub>2</sub> pode também ser armazenado em formações que impeçam a sua saída através de camadas impermeáveis, em salmouras, em formações geológicas que tenham carbono ou hidrocarbonetos que possam capturar o CO<sub>2</sub>. O armazenamento de CO<sub>2</sub> no oceano através do ciclo carbónico do oceano também é outro método, contudo, isto leva à acidificação do oceano, comprometendo assim a fauna e flora marítima. Uma das alternativas para o armazenamento oceânico passa pela criação de hidratos que incorporem o CO<sub>2</sub>, deste modo os mesmos não interagem e não acidificam o oceano. Contudo, com o aumento da acidez do oceano os hidratos tendem a desfazer-se, libertando assim o CO<sub>2</sub> (Metz *et al.*, 2005).

Recentemente, foi introduzido o conceito de reutilizar o dióxido de carbono armazenado. Esta utilização visa criar produtos que possuem valor económico, criando assim uma economia circular para o carbono capturado (UNECE, 2021).

De forma que o hidrogénio verde seja utilizado é necessário que o preço do mesmo baixe. É expectável que o preço do hidrogénio baixe para 1,84 € por quilograma o que equivale a 13,80 €/GJ. O hidrogénio verde será sempre relativamente caro, tendo em conta a forma como é produzido. Para que seja dada a primazia ao hidrogénio face aos outros combustíveis é essencial aumentar a taxa sobre as emissões de carbono. É essencial a implementação de taxas sobre as emissões de carbono para que seja possível descarbonizar a indústria (World Bank Group, 2023).

As taxas sobre o carbono precisam assim de aumentar gradualmente, para tal foi previsto que para atingir os objetivos traçados para 2030, nomeadamente para impedir o aumento da temperatura em 2°C, os preços das taxas de carbono necessitam aumentar para 112 € por tonelada de CO<sub>2</sub> emitido no ano de 2023,

contudo, é necessário acompanhar a inflação e assim proceder ao ajuste deste valor (World Bank Group, 2023).



### 3 Indústria Cimenteira

O cimento tornou-se uma parte integral da sociedade moderna e essencial para o futuro. É um dos principais materiais de construção nos dias de hoje, tendo a sua produção vindo a aumentar desde meados do século XIX. No ano de 2022, a nível mundial, produziu-se aproximadamente 4,2 milhares de milhões de toneladas de cimento. Este valor praticamente triplicou em comparação com o ano de 1995 onde este valor era 1,39 milhares de milhões de toneladas. Este aumento do consumo de cimento correlaciona-se diretamente com o aumento da indústria da construção (Ige *et al.*, 2024).

A indústria cimenteira foi responsável pela emissão de 2,5 Gt de CO<sub>2</sub> no ano de 2020, sendo este valor 7,1% de todas as emissões de CO<sub>2</sub> desse ano. Uma parte destas emissões são inerentes ao processo de produção de cimento. Para além destas emissões, existe uma necessidade de obter temperaturas elevadas para os processos térmicos, temperaturas que são obtidas através da queima de combustível. Como o combustível é um dos principais custos de todo o processo, tem existido uma mudança nos processos de produção e as empresas têm alterado os processos líquidos para os secos de forma a aumentar a eficiência do processo (Marmier, 2023).

Aos dias de hoje o principal produtor de cimento é a China, devido à sua grande expansão económica. No período de 1990 a 2019 foi possível verificar que a produção de cimento na china aumentou em 7 vezes (Nehdi *et al.*, 2024). No ano de 2022 o segundo maior produtor de cimento era a Índia, tendo produzido 5,7 vezes menos cimento que a China (Ige *et al.*, 2024). A Figura 3.1 ilustra a produção mundial de cimento ao longo dos anos, desde 1998 até 2019.

O cimento é uma mistura de clínquer e aditivos que funcionam como elementos ligantes. O clínquer é o principal elemento do cimento, sendo este obtido através de vários processos térmicos, um deles a descarbonatação de calcário. Esta é uma reação química que decompõe os carbonatos de cálcio do calcário, libertando assim inevitavelmente dióxido de carbono, em quantidades elevadas (Marmier, 2023).

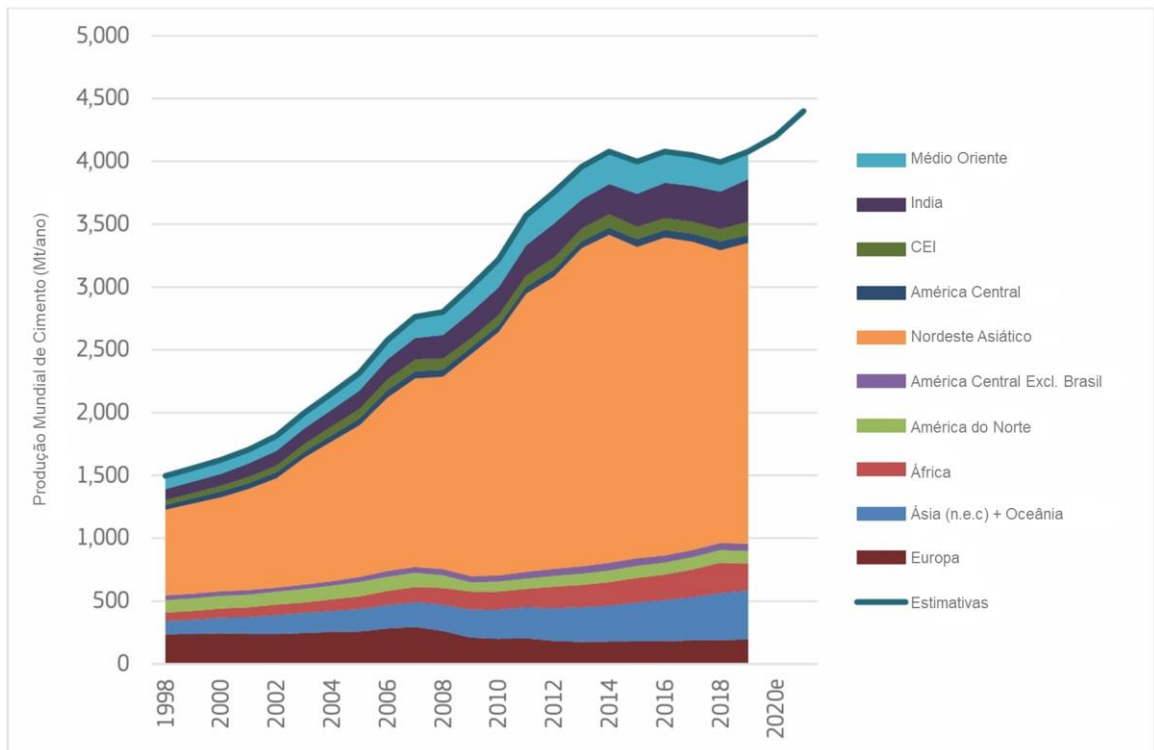


Figura 3.1 - Produção mundial de Cimento (Marmier, 2023).

O cimento pode se subdividir em dois grupos, o Hidráulico e o Não-Hidráulico, a diferença entre os dois relaciona-se com o endurecimento dos mesmos. O cimento hidráulico para além de se misturar com areia e possivelmente com algumas pedras, também necessita de água para que depois possa ganhar força e endurecer, funcionando como um elemento ligante. O cimento não hidráulico substitui a água neste processo por descarbonatação do cimento com  $\text{CO}_2$ . Sendo que existem condicionalismos que impedem o seu uso como o endurecimento lento do mesmo e não poder ser utilizado em ambientes secos. Este tipo de cimento é utilizado de uma forma reduzida (Marmier, 2023).

O clínquer Portland utilizado nestes cimentos é constituído na sua maioria, pelo menos por 2/3 da massa do clínquer, silicatos de cálcio,  $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$  e  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ , o restante é constituído por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), entre outros óxidos. Sendo que o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) deve representar pelo menos 5% da massa do clínquer (Hewlett, 1988).

Os cimentos de aluminato de cálcio são os principais cimentos não Portland, contudo, a sua utilização é muito inferior à do cimento Portland. Isto deve-se ao seu valor, que chega a ser 4 a 5 vezes mais elevado em comparação com o cimento Portland. Este cimento é maioritariamente constituído por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), entre 40 a 80 % (Newman & Choo, 2003).

A produção do cimento tem início com a recolha de materiais como calcário, argila e xisto. A extração destes minerais é feita em pedreiras através de técnicas de mineração ou explosões. Posteriormente, os materiais recolhidos são esmagados e

britados para depois serem misturados, criando uma mistura homogênea e garantindo assim as porções e quantidades corretas (Panagoda *et al.*, 2023).

Quando as porções estão corretas, a mistura é moída num moinho próprio, sendo este um moinho de rolos vertical ou um moinho de esferas. Estes moinhos utilizam força mecânica para reduzir o tamanho da mistura até que o mesmo se torne num pó fino (Panagoda *et al.*, 2023).

De forma a melhorar o consumo energético do processo, existe um pré-aquecimento e uma pré-descarbonatação desta matéria fina. No pré-aquecimento, a mistura entra em contato com gases quentes provenientes do forno, este passo auxilia na remoção da humidade da mistura e aumenta a sua temperatura antes de entrar no forno. De seguida, a mistura pré-aquecida vai passar pelo processo de descarbonatação, que irá decompor parcialmente os carbonatos, reduzindo assim a necessidade energética (Panagoda *et al.*, 2023).

A mistura após passar pelo processo de pré-aquecimento e pré-descarbonatação é alocada dentro de um forno rotativo. Este forno opera a temperaturas que rondam os 1450°C. Este processo de cozedura leva à produção de clínquer. A composição e qualidade do clínquer têm um impacto significativo nas propriedades do cimento (Panagoda *et al.*, 2023).

Ao sair do forno, o clínquer é bruscamente arrefecido de modo a tornar as reações químicas irreversíveis. Este arrefecimento faz com que o clínquer fique a uma temperatura entre os 100 e 200°C. O clínquer depois será armazenado num silo até que seja encaminhado para ser moído (Cimpor, n.d.).

O clínquer juntamente com uma pequena quantidade de gesso é finamente moído, utilizando por norma moinhos de esferas, que são moinhos horizontais rotativos cilíndricos que contêm esferas de aço ou cerâmica. Neste moinho o clínquer e o gesso são moídos, tornando-se um pó fino. O gesso tem como função regular o tempo de assentamento do cimento (Panagoda *et al.*, 2023).

No final, o cimento é armazenado em silos antes de ser empacotado e distribuído. As condições de armazenamento são importantes para manter a qualidade e estabilidade do cimento (Panagoda *et al.*, 2023).

O processo descrito encontra-se sistematizado na Figura 3.2.

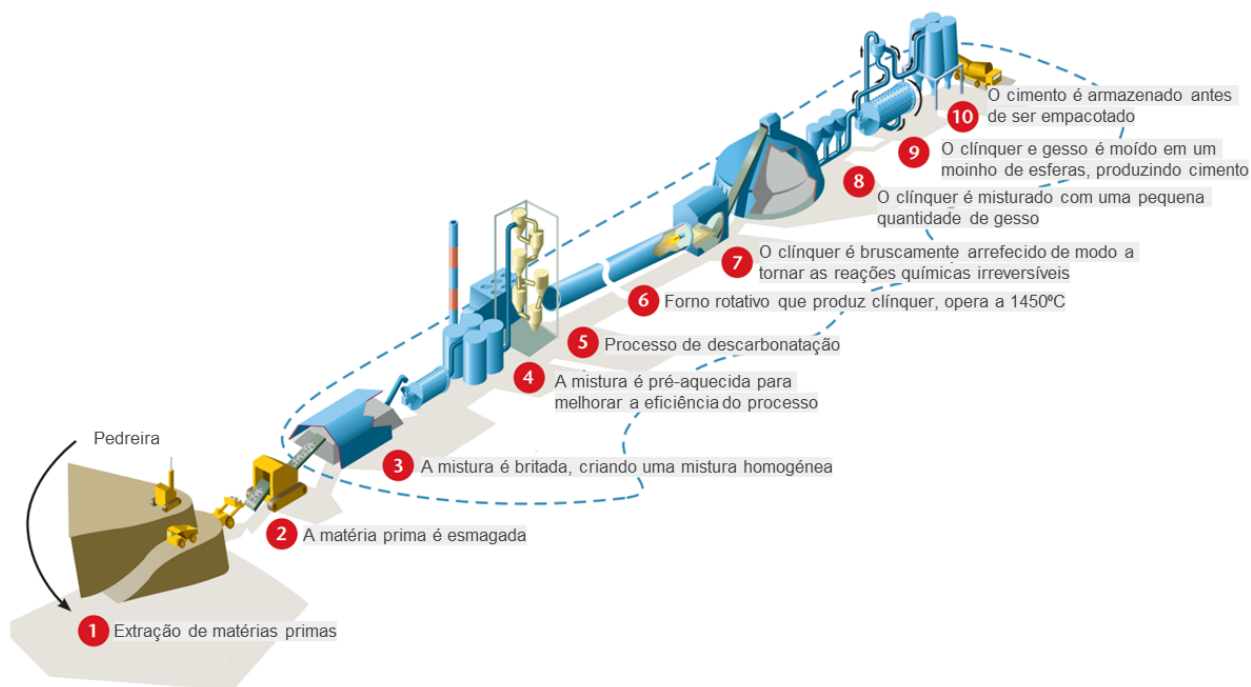


Figura 3.2 - Processo de Produção de Cimento (IEA and WBCSD, 2018).

### 3.1 Consumos de Cimento

Segundo as melhores práticas disponíveis, para a produção de cimento Portland, é possível concluir que a principal fonte de consumo energético em todo o processo é a produção de clínquer. O consumo energético da produção de clínquer, por tonelada de cimento, é aproximadamente 33 vezes superior a qualquer outro processo em todo o ciclo de produção. Na Tabela 3.1 encontram-se discriminados os consumos nos diferentes processos na produção de cimento (Berkeley, 2007).

### 3.2 Alternativas ao Clínquer

O clínquer é o principal componente do cimento, sendo ele produzido através da calcinação de calcário e argila. A produção do clínquer é um processo de alta intensidade energética que produz aproximadamente 875 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínquer, entre 30 e 40 % das emissões de CO<sub>2</sub> advêm da energia utilizada para atingir os 1450°C necessários para a produção do clínquer. Os restantes 60 a 70% das emissões de CO<sub>2</sub> do processo são provenientes das reações químicas de descarbonização do calcário (Favier *et al.*, 2018)

A substituição do calcário utilizado para a produção do clínquer por materiais alternativos poderá reduzir as emissões carbónicas do processo químico de produção de clínquer (Wang *et al.*, 2023). A Tabela 3.2 representa as emissões de CO<sub>2</sub> em kgs por tonelada de material utilizado. Alguns destes materiais passam por aumentar a

quantidade de argila, como é o caso do Cimento de Calcário e Argila Calcinada. Este tipo de cimento utiliza argila calcinada para substituir em parte o clínquer, reduzindo assim as emissões de CO<sub>2</sub>. A argila calcinada é um subproduto de várias indústrias, o que permite que esta esteja disponível de forma imediata. As propriedades deste cimento são superiores face ao cimento comum, visto que possuem uma maior durabilidade e resistência (Barbhuiya *et al.*, 2024).

Tabela 3.1 – Intensidade energética com as melhores práticas disponíveis para a produção de cimento Portland (Berkeley, 2007).

		Unidade do Produto	kWh/t produto	kgce/t produto	GJ/t produto	kWh/t clínquer	kgce/t clínquer	GJ/t clínquer	kWh/t cimento	kgce/t cimento	GJ/t cimento
Preparação da Matéria-Prima	Eletricidade	t matéria-prima	13	1,6	0,05	23	2,83	0,08	22	2,7	0,08
Preparação dos Combustíveis Sólidos	Eletricidade	t carvão	18	2,2	0,06	1,75	0,22	0,01	1,8	0,22	0,01
Produção de Clínquer	Combustível	t clínquer					97	2,85		92	2,71
	Eletricidade	t clínquer				22,5	2,8	0,08	21,4	2,63	0,08
Preparação dos Aditivos	Combustível	t aditivo		26	0,75						
	Eletricidade	t aditivo	55	6,8	0,2						
Moagem Final											
325 cimento	Eletricidade	t cimento							25	3,1	0,09
425 cimento	Eletricidade	t cimento							27	3,3	0,1
525 cimento	Eletricidade	t cimento							30	3,7	0,11
625 cimento	Eletricidade	t cimento							31	3,8	0,11
Total											
325 cimento		t cimento							70	101	2,959
425 cimento		t cimento							72	101,2	2,967
525 cimento		t cimento							75	101,6	2,977
625 cimento		t cimento							76	101,7	2,981

Estes cimentos, para além da argila calcinada, são constituídos por gesso, calcário e clínquer. O clínquer representa 50% da constituição total do cimento. A redução da quantidade de clínquer no cimento leva a uma redução de 30% a 40% das emissões totais de carbono (Reddy & Reddy, 2021). No cimento em questão, o gesso representa 5% da sua constituição, à semelhança do cimento comum, o calcário representa 15% e a argila calcinada 30%. A argila calcinada, quando não é um subproduto de um processo industrial, necessita de passar por um forno que aquece na mesma a uma temperatura de 700-800°C, o que representa uma diminuição da utilização de combustível neste processo, visto que o clínquer necessita de estar num forno a temperaturas de 1450°C (Swiss Agency for Development and Cooperation, 2022).

A produção do cimento com argila calcinada apresenta menores custos, e uma redução de cerca de 25% das emissões de CO<sub>2</sub>. Esta redução provém do facto da argila calcinada ser um material mais barato e pela sua menor exigência energética.

Outro fator que é importante ter em conta é que a capacidade de produção deste cimento, sendo que atualmente 75% das cimenteiras conseguem produzi-lo (Swiss Agency for Development and Cooperation, 2022).

Tabela 3.2 – Emissões de kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de material (IEA and WBCSD, 2018).

Emissões de CO <sub>2</sub> do processo (Quilogramas de CO <sub>2</sub> por tonelada de material)	
Alite (Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> )	579
Belite (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	512
Aluminato Tricálcico (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	489
Tetracálcio Aluminoferrite (C <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )	362
Óxido de Cálcio proveniente do Cálcario (CaO)	786
Wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )	379
Ye'elinite (Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub> ) do Sulfato de Cálcio	216
Periclase de Carbonato de Magnésio (MgO)	1100
Periclase de Rochas de Silicato de Magnésio (MgO)	0

O cimento à base de argila calcinada emite 450 kg de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de cimento produzido, em comparação com o cimento comum, que emite 750 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento. Do ponto de vista financeiro existem diferentes processos onde o preço pode variar dependendo de diversos fatores, como a distância a que se encontra a argila. No caso de a argila encontrar-se nas proximidades da fábrica, a produção terá um custo de 4,82 € por tonelada de argila. Por outro lado, em situações onde esteja distante, este valor aumentará gradualmente, sendo que o valor poderá atingir os 20,48 € por tonelada, no caso de o transporte seja igual ou superior a 200 Km (Scrivener *et al.*, 2019). Os consumos de combustível variam conforme o procedimento, nos casos em que seja necessário proceder à calcinação da argila. Os consumos de combustível encontram-se descritos na Tabela 3.3. O custo de produção de uma tonelada de cimento com argila calcinada pode variar entre os 72,73 e 79,19 € (Cancio *et al.*, 2017). Todos os valores referenciados foram uniformizados para os seus equivalentes em 2024 com recurso ao CEPCI.

Tabela 3.3 – Consumo Energético e Emissões de CO<sub>2</sub> na produção de Argila Calcinada (Cancio *et al.*, 2017).

	Tecnologia	Energia (MJ)
Argila calcinada	Forno (ensaio industrial)	4234
	Fornos reconicionados	3088
	Calcinadores <i>Flash</i>	2734

Outra alternativa para reduzir as emissões de carbono na produção de cimento são os cimentos à base de belite. A belite é uma fase de baixa energia na produção de cimento, necessitando assim de menos energia, quando no forno, em comparação com o clínquer, conseqüentemente emitindo menos CO<sub>2</sub>. Através da redução da quantidade de clínquer e aumentando a proporção de belite é possível produzir cimento mais sustentável que o cimento comum. Este tipo de cimento demonstra-se promissor, contudo, o mesmo ainda não apresenta as características adequadas para ser comercializado, necessitando de mais estudos (Barbhuiya *et al.*, 2024).

O Cimento à base de belite contém em si pouco ou nenhum silicato tricálcico (Alite), o que origina uma redução de 6% de emissões de CO<sub>2</sub>. Outra mais-valia da utilização de clínquer à base de belite é que a operação ocorre a temperaturas mais baixas, nomeadamente os 1350°C, desta forma reduz a quantidade de combustível necessário para o processo. A redução de consumo de combustível neste processo é inferior aos 10%. Devido à dureza superior da belite, no processo de moagem são despendidos mais 5% de eletricidade. Atualmente, a belite não é utilizada de uma forma comercial devido à sua baixa resistência inicial. Devido à baixa reação exotérmica entre o cimento de belite e a água, esta é utilizada para a construção de barragens, pois assim previne a formação de fissuras térmicas (IEA and WBCSD, 2018).

Cimentos à base de magnésio têm emergido enquanto alternativa ao clínquer. O cimento de oxiclureto de magnésio e o cimento de fosfato de magnésio são ambos exemplos de cimentos à base de magnésio. A produção dos mesmos é feita através do uso de óxidos de magnésio ou silicatos de magnésio, que em comparação com o clínquer à base de calcário tem uma menor pegada carbónica. As vantagens deste tipo de cimento são o menor tempo de endurecimento e o aumento da resistência mais cedo, como também a resistência ao fogo. No entanto, a maior escassez de materiais ricos em magnésio e a necessidade de realizar estudos para desenvolver estes cimentos são impedimentos para a sua adoção (Barbhuiya *et al.*, 2024).

A utilização de subprodutos de outras indústrias como escoria ou cinza-volante conjugada com ligantes obtidos por ativação alcalina, como substituição do clínquer convencional. Assim, torna-se possível reduzir a pegada carbónica, através da redução da dependência de clínquer, que proporcionam uma economia circular. O cimento que se obtém é de qualidade semelhante ou até superior, no critério mecânico em comparação aos cimentos tradicionais. Vários estudos são levados a cabo para otimizar a fórmula destes cimentos, melhorar as suas propriedades a longo prazo e tornar ligantes obtidos por ativação alcalina mais acessíveis do ponto de vista financeiro, permitindo assim a sua comercialização (Barbhuiya *et al.*, 2024).

Os ligantes obtidos por ativação alcalina são difíceis de quantificar, no critério de emissões de CO<sub>2</sub>, devido aos diversos materiais que podem ser utilizados no

processo de produção destes ligantes. A redução pode variar entre os 97%, em casos mais extremados, no caso de utilização de escória com carbonato de sódio, com uma elevada quantidade de calcário granular. Existindo também casos onde a redução das emissões é inferior aos 10%, considerando uma mistura ineficiente e uma combustão altamente dependente de carvão. A utilização destes cimentos ainda é limitada e não é utilizada em elementos estruturais (IEA and WBCSD, 2018).

### 3.3 Utilização de Combustíveis Alternativos

Como já foi referido anteriormente, aproximadamente, entre 30 a 40% das emissões de carbono do processo de produção de cimento advêm da queima do combustível. A substituição destes combustíveis pode representar uma redução das emissões de CO<sub>2</sub> na produção de cimento. Para fornecer a energia necessária ao processo de produção de clínquer, tem de haver a utilização de biomassa e resíduos. Tecnologias que têm sido investigadas passam pelo aquecimento solar, hidrogénio e a eletrificação (Marmier, 2023).

Uma cimenteira, aos dias de hoje, requer aproximadamente 3,3 GJ de energia térmica por tonelada de clínquer produzido. Os avanços técnicos têm levado à redução da intensidade energética necessária, sendo que a mesma tem decaído. No ano de 2000 a intensidade energética média era de 3,75 GJ Já em 2014 esta diminuiu para os 3,5 GJ (Fennell *et al.*, 2021). Para a produção de uma tonelada de cimento são é necessário proceder a queima de 120 kg de carvão, que equivale aproximadamente a 0,338 toneladas de CO<sub>2</sub> (PARP, 2020; Vasiliu *et al.*, 2023)

A queima de resíduos é um dos métodos alternativos que tem vindo a ser utilizado para a produção de clínquer. Fornos utilizados para a produção de cimento conseguem proceder à queima total de resíduos. Algumas cimenteiras já procedem à queima de resíduos e outras estão a ponderar utilizar resíduos como combustível. A utilização de resíduos poderá ser uma fonte de rendimento. Um dos problemas associados à utilização de resíduos urbanos é o cloro que é gerado, o que implica mais custos, uma vez que existe a necessidade de tratar o cloro gerado (Marmier, 2023).

Para que os resíduos possam ser utilizados como combustível no processo produtivo de cimento devem ser triturados e separados. A separação consiste em selecionar os resíduos que sejam biodegradáveis, garrafas, trapos, papel, couro e metais-borracha (Sai Kishan *et al.*, 2021).

A utilização de resíduos no processo de produção de cimento para além de permitir a sua utilização como combustível, também gera cinzas e escoria que poderá ser utilizado na produção de cimento, 32% da energia utilizada nas indústrias

européias para a produção de cimento utilizou resíduos como plásticos, resíduos urbanos e pneus (Marmier, 2023).

As emissões de CO<sub>2</sub> dos resíduos sólidos urbanos advêm maioritariamente dos resíduos de origem biológica, sendo estes responsáveis pela emissão de 60 a 80% do CO<sub>2</sub>. A utilização destes resíduos no forno de clínquer em vez de combustíveis fósseis é muito mais rentável do ponto de vista financeiro e é uma forma mais ecológica no que diz respeito à gestão de resíduos (Fennell *et al.*, 2021).

Resíduos que podem ser utilizados nos fornos de cimento passam por resíduos provenientes de pás de aerogeradores, que são constituídos por fibra de vidro, resina e serradura. Este resíduo tem uma densidade energética de 11,5 MJ/kg, sendo que tem uma massa volúmica de 0,4 g/cm<sup>3</sup> (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Resíduos de mangueiras indústrias, que são referentes a diversos tipos de mangueiras que são utilizados em contexto industrial. O resíduo em questão tem uma densidade energética de 34 MJ/kg, sendo que a sua massa volúmica é de 0,37 g/cm<sup>3</sup> (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

A queima de resíduos e combustíveis alternativos apresenta problemas do ponto de vista da sustentabilidade, uma vez que estes são ubiquamente constituídos por resíduos de óleos, plástico, pneus e outros materiais que contêm carbono considerado fóssil, não sendo assim neutro do ponto de vista de emissões carbónicas (Nilsson & Verschaeve, 2023).

Para que um resíduo seja considerado um combustível alternativo existem algumas características que o mesmo deve cumprir, nomeadamente a disponibilidade do resíduo, o facto de ser economicamente viável, a sua capacidade para ser triturado, as suas emissões, o seu conteúdo de Cloro, as suas características físicas como massa volúmica e dimensão e o seu valor calorífico, que não deve ser inferior a 14 MJ/kg (Rahman *et al.*, 2013).

Pneus são bastante utilizados na indústria cimenteira como um combustível alternativo, representando 12% dos combustíveis alternativos utilizados na Europa e 16% no mundo. A utilização deste produto prende-se ao facto de ter uma densidade energética elevada, de 36,5 MJ/kg, esta densidade energética é referente a resíduos de pneus com um formato irregular, tendo este uma massa volúmica de 0,39g/cm<sup>3</sup> (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Resíduos de plástico, como componentes de poliuretano, resina, painéis de viaturas e materiais como PVC. Estes materiais devem ser misturados, obtendo assim uma densidade energética de 29 MJ/kg, com uma massa volúmica de 0,20 g/cm<sup>3</sup> (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Também é proposta a utilização de resíduos triturados da indústria automóvel, como peças de metal e plástico. Estes têm uma densidade energética de 22 MJ/kg com uma massa volúmica de 0,44g/cm<sup>3</sup> (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

De modo geral, é possível afirmar que todos os resíduos utilizados possuem uma menor quantidade de carbono em comparação com o carvão, com exceção dos pneus. Contudo, devido à sua elevada densidade energética, as emissões de carbono deste resíduo são menores do que as do carvão por cada megajoule produzido. Outro problema que surge com a utilização dos pneus é o seu alto teor de metais pesados, quando for utilizado como combustível é fulcral recorrer à mistura com outros combustíveis fósseis e alternativos (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Tendo em conta a questão do poder calorífico de cada resíduo, todos os resíduos propostos estão acima do valor proposto de 14MJ/kg, com exceção dos resíduos de pás de aerogeradores. Estes resíduos, para além da baixa capacidade energética em comparação aos restantes, possuem uma elevada quantidade de Cloro, que é prejudicial para o forno. Assim, a utilização deste resíduo só é viável em misturas com outros combustíveis fósseis e alternativos (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Dos resíduos enumerados, os resíduos automotivos foram os que demonstraram uma menor emissão de CO<sub>2</sub> por MJ, seguido pelos resíduos de mangueiras industriais. Os resíduos da indústria automotiva também apresentam a maior massa volúmica, o que reduz os custos associados ao seu transporte. No entanto, estes produzem uma elevada quantidade de cinzas que podem comprometer todo o processo de combustão. Estes resíduos devem ser misturados com outros combustíveis, fósseis e alternativos, para que seja possível a sua utilização (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Os resíduos na forma de plásticos e mangueiras industriais são boas alternativas para utilizar como combustíveis alternativos, não possuindo nenhuma característica que possa ser contraproducente para a produção de cimento, sendo estas uma alternativa com menores impactos ambientalmente face ao carvão. Assim, podem substituir parcialmente os combustíveis fósseis (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Para além destes resíduos existem outros resíduos que já são utilizados, de forma relativamente comum, como resíduos urbanos, solventes e resíduos de óleo (Marmier, 2023).

Resíduos Urbanos representam 19% de todos os resíduos utilizados como combustíveis alternativos na europa e 18% a nível global (Marmier, 2023). Os resíduos urbanos têm um valor calorífico 8-9 MJ/kg, sendo que após o tratamento, atingem valores de 11-14 MJ/kg, dependendo do tipo de resíduos presentes na mistura. Devido ao seu baixo poder calorífico, os resíduos urbanos podem somente ser utilizados no processo de pré-descarbonatação (Rajca *et al.*, 2022).

Solventes são resíduos perigosos provenientes da indústria química e farmacêutica, tintas e atividades de limpeza. A utilização de solventes como combustível alternativo equivale a 5% de todos os combustíveis alternativos utilizados na europa e 9% a nível global. A capacidade calorífica dos solventes podem variar

entre 20 e 28 MJ/kg. Alguns dos principais problemas associados à utilização de solventes no processo em questão são o seu armazenamento e manuseamento (International Finance Corporation, 2017; Marmier, 2023).

Resíduos na forma de óleo e óleo industrial que provêm de qualquer processo mecânico que necessite de lubrificação, como viaturas ou geradores, e processos industriais. A densidade energética destes óleos é de 25 a 35 MJ/kg. Na união europeia eles representam 2% de todos os combustíveis alternativos utilizados e 4% no mundo. Um dos principais problemas associados com estes óleos tem a ver com os derrames que podem ocorrer, sendo necessário tomar medidas, como utilizar bacias de retenção no seu armazenamento (International Finance Corporation, 2017; Marmier, 2023).

A utilização de biomassa na indústria do cimento é principalmente feita com biomassa que seja considerada um resíduo em vez de biocombustível, sendo que esta abordagem é mais económica e ecológica (Marmier, 2023). Estes resíduos poderão ter origem na indústria agrícola e pecuária como caules, palha ramos e folhas; resíduos que advenham de processo de transformação, como por exemplo cascas de árvores, glicerina, serradura e bagaço (International Finance Corporation, 2017). A principal biomassa utilizada passa por lamas, provenientes de ETAR, madeira e serradura, papel e cartão, farinha de animal, farinha de osso de animal, resíduos agrícolas, fraldas e carvão vegetal (Marmier, 2023).

Os principais problemas que surgem na utilização de biomassa é o seu baixo poder calorífico, necessitando de processos como a torrefação ou carbonização para mitigar o problema. Para além deste problema a biomassa por norma tem uma baixa massa volúmica, dificultando assim o seu transporte e armazenamento (International Finance Corporation, 2017).

Madeira e serradura são responsáveis por 14% da biomassa utilizada na europa e 22% globalmente (Marmier, 2023). A serradura tem uma densidade energética de 16,9 MJ/kg com uma massa volúmica de 0,29 g/cm<sup>3</sup> (Rivera Sasso *et al.*, 2024). Madeira seca tem uma densidade energética de 19 MJ/kg, no caso da madeira possuir resina este valor aumenta para 25 MJ/kg (David, 2014).

A farinha animal é a principal biomassa utilizada na Europa como combustível alternativo na produção de cimento, sendo equivalente a 49% de toda a biomassa utilizada na europa. Globalmente, este valor diminui para 13% (Marmier, 2023). Os valores caloríficos da farinha animal podem variar entre os 14,2 e 19,2 MJ/kg (Kantorek *et al.*, 2021). A farinha animal tem origem nos subprodutos dos animais, como ossos, gordura, peles e restos de carne. Estes são obtidos em matadouros e em produções de carne (International Finance Corporation, 2017).

A utilização de biomassa juntamente com resíduos enquanto combustível alternativo poderá levar a uma redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub>. Por cada

MJ gerado com recurso a carvão, são emitidas 0,096 kg de CO<sub>2</sub>, em comparação a uma mistura de resíduos e biomassa este valor deverá rondar em média os 0,035 kg de CO<sub>2</sub>. Podendo reduzir assim em quase 3 vezes as emissões carbónicas provenientes da queima de combustível no processo de produção de cimento (Favier *et al.*, 2018)

Para que a combustão de biomassa seja considerada neutra do ponto de vista de emissões carbónicas, é necessário ter em conta como é produzida a biomassa, nas questões da utilização de terrenos e na absorção de carbono que teria ocorrido se a biomassa não tivesse sido colhida. A produção de biomassa também leva a uma maior pressão sobre os terrenos, terrenos que poderiam ser utilizados para a produção de comida. Para além disto, a utilização excessiva de biomassa pode levar à deflorestação (Nilsson & Verschaeve, 2023).

Um dos combustíveis alternativos que poderá ser utilizado na produção de cimento é o hidrogénio. Atualmente, o hidrogénio não poderá ser utilizado individualmente como combustível, necessitando de outros combustíveis para fornecer energia ao forno. Existe, contudo, um projeto na Grécia que visa a construção de três fornos que utilizem somente hidrogénio como combustível (Marmier, 2023). O hidrogénio, quando utilizado como único combustível, permite a redução total das emissões carbónicas provenientes da queima de combustível na indústria cimenteira para a produção de clínquer (Juangsa *et al.*, 2022).

Todavia, existem várias dificuldades técnicas na utilização de hidrogénio, tal como descritas anteriormente na secção sobre a produção de aço. Os problemas prendem-se maioritariamente com a sua produção e o respetivo transporte.

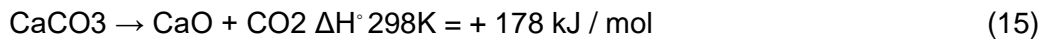
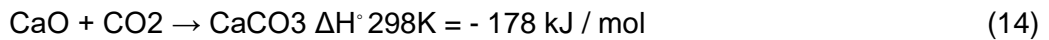
### 3.4 Captura, utilização e armazenamento de carbono

As principais fontes de emissões de CO<sub>2</sub> na produção de cimento, como já referido anteriormente, são a produção do clínquer e a queima de combustível. Devido às dificuldades e limitações inerentes a estes processos no que toca à descarbonização, uma alternativa passa por capturar o carbono após a emissão do mesmo (Marmier, 2023).

À semelhança do que já foi descrito anteriormente, em relação à captura, utilização e armazenamento de carbono, aquando da indústria do aço, estes temas são idênticos, sendo que tudo o que foi referido anteriormente é transversalmente aplicável à indústria cimenteira.

No contexto da indústria cimenteira, para além dos métodos já referidos no capítulo da indústria do aço, existe um processo viável para proceder à captura e reutilização do carbono que emite, este processo é o *looping* de cálcio.

O looping de cálcio é um processo que envolve uma reação cíclica entre óxido de cálcio (CaO) e com o CO<sub>2</sub> durante o processo de produção de clínquer. Posteriormente, é feita a separação do CO<sub>2</sub> capturado permitindo assim o seu sequestro ou utilização em outros processos (Barbhuiya, Bhusan Das & Adak, 2024). A reação química deste processo encontra-se abaixo (Afandi *et al.*, 2024):



O processo de looping de cálcio apresenta as seguintes vantagens (Afandi *et al.*, 2024):

- Adsorventes mais baratos, como calcário;
- Uma dessulfurização dos gases de combustão;
- O adsorvente utilizado pode ser regenerado ou utilizado em outro local;
- Menor penalidade energética, entre 6 e 8%, em comparação à pós combustão que faz recurso a aminas que têm uma perda energética de 8,4%;
- Elevada capacidade de capturar CO<sub>2</sub>.

O processo em questão funciona com recurso a dois reatores interligados, um carbonatador e um calcinador. No carbonatador, o CO<sub>2</sub> presente no gás de combustão, em conjunto com o adsorvente de CaO, vai dar origem à formação de CaCO<sub>3</sub>. Assim como na reação acima, esta operação ocorre a temperaturas que variam entre os 700° e 800° C. O CaCO<sub>3</sub> formado irá assim para o calcinador, onde irá ser quebrada a ligação, dando origem assim ao CaO e CO<sub>2</sub>. Após esta separação, o CaO é recirculado de forma a capturar novamente o CO<sub>2</sub> no carbonatador e posteriormente ser novamente separado. O CO<sub>2</sub> separado no calcinador será assim purificado, comprimido e armazenado (Afandi *et al.*, 2024). O processo encontra-se esquematizado na Figura 3.3.

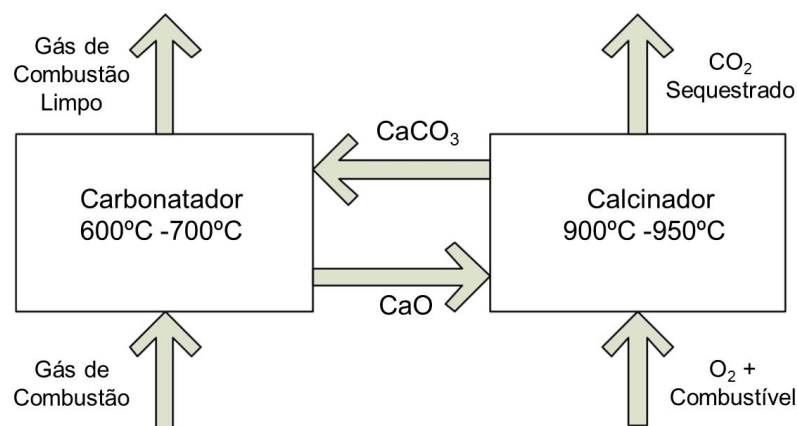


Figura 3.3 - Esquema do processo de Looping de Cálcio (Erans *et al.*, 2016).

Neste processo existem três tipos de adsorventes que podem ser utilizados, são estes: Adsorventes de Materiais Naturais, Adsorventes Naturais Enriquecidos e Adsorventes Sintéticos (Erans *et al.*, 2016).

Os adsorventes naturais que podem ser utilizados são o calcário, dolomita, cascas de ovos e conchas. As vantagens destes adsorventes são o seu baixo preço, disponibilidade e a sua utilização sem necessidade de muitos tratamentos. Os principais problemas surgem com o rápido decaimento destes materiais o que com várias utilizações leva a uma perda de eficiência. A dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) contém 20% de MgO e 30% de CaO, apresentando, face ao calcário, uma menor capacidade de captura de carbono. Contudo, apresenta um maior tempo de vida útil, devido à presença de MgO, que preserva a sua porosidade durante os ciclos do cálcio *looping*. Outro fator positivo é o seu ponto de fusão mais elevado, que reduz a sua sinterização, aumentando assim o seu tempo de vida útil (Erans *et al.*, 2016).

As cascas de ovos podem ser de galinha, pato e avestruz, as conchas são referentes às ostras e moluscos. Estes materiais possuem características muito semelhantes às do calcário, sendo que a sua utilização não apresenta nenhuma mais-valia em comparação ao calcário. A regeneração das cascas e conchas necessita da utilização de ácido acético. As vantagens inerentes à utilização destes materiais advêm da valorização de materiais que de outra maneira seriam um resíduo, tendo assim menores custos associados (Erans *et al.*, 2016).

Os adsorventes naturais enriquecidos surgem devido ao rápido, decaimento da reação do calcário, levando assim à pesquisa para modificar/melhorar estas características, enquanto mantém o preço baixo inerente ao calcário. O Hidróxido de Cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pode ser utilizado para este fim. Este material tem uma maior capacidade de absorver o  $\text{CO}_2$ , atingido a maior capacidade de absorção aos 650°C. O material em questão é frágil, sendo que durante a sua hidratação leva à criação de rachaduras que aumenta a sua porosidade. Contudo, devido a esta sua fragilidade poderá não ser o mais adequado para o processo de Looping de Cálcio (Erans *et al.*, 2016).

Têm sido investigadas maneiras de reduzir o decaimento no processo dos adsorventes durante os vários ciclos, para tal tem sido utilizado *doping* do material para evitar ou adiar a sinterização do mesmo. A utilização destes materiais tende a melhorar a capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  e aumentam o respetivo tempo de decaimento. Alguns destes compostos utilizados para melhorar o desempenho do adsorvente são o cloreto de sódio, cloreto de potássio, Nitrato de Maganês, atapalugite, entre outros. A aplicação destes materiais é realizada na sua maioria através da sua impregnação líquida. No caso da atapalugite, que apresenta uma melhoria significativa, a sua aplicação é realizada através de uma mistura seca e hidratação. Mesmo com a melhoria das características dos adsorventes com a

aplicação destes materiais, com uma baixa complexidade, os mesmos têm custos que podem comprometer a sua utilização, tornando assim o processo inviável. A aplicação destes em grande escala poderá ser difícil e ainda deverá ser estudada a sua aplicação em larga escala (Erans *et al.*, 2016).

A utilização de adsorventes sintéticos apresenta mais valias no que diz respeito ao seu decaimento mais lento e por possuírem pontos de fusão mais elevados. Contudo, a sua produção é mais dispendiosa em comparação a utilização de calcário. Os processos associados aos adsorventes sintéticos são complexos dificultando assim a sua implementação nestes processos, que têm como uma das suas mais valias ser simples e utilizar adsorventes baratos que é o caso do óxido de cálcio. Alguns destes adsorventes sintéticos que podem ser utilizados são a base de óxido de alumínio, óxido, dióxido de silicato e óxido de magnésio misturados com cálcio (Erans *et al.*, 2016).

Devido às características inerentes à produção, é possível proceder à integração do *Looping* de cálcio no processo (Arias *et al.*, 2017). O processo pode funcionar de modo sinérgico, visto que, quando a reatividade do óxido de cálcio decai e não tem mais capacidade de capturar o carbono, este pode ser integrado na produção de cimento (Ge *et al.*, 2022). Para além da similaridade que advém do uso de óxido de cálcio tanto na produção de cimento como na respetiva captura de CO<sub>2</sub>, ainda é possível proceder à instalação do calcinador e carbonatador em unidades já existentes, aquando da construção de novas cimenteiras, ou modernização das já existentes (Haaf *et al.*, 2020).

Os custos associados com a instalação de um sistema de *Looping* de Cálcio integrado são de 287,8 milhões de euros, no caso desta implementação ser feita numa cimenteira que já se encontre a funcionar. No caso em que seja construída a cimenteira e o sistema de *looping* de cálcio, o preço total irá ser de 554,4 milhões de euros (De Lena *et al.*, 2019). Os custos foram uniformizados para os valores de 2024 com recurso ao CEPCI.

Para além dos custos associados à construção da cimenteira e da integração do *looping* de cálcio, existem os custos associados ao processo. Um destes custos é o preço do armazenamento do CO<sub>2</sub> capturado. Por cada tonelada de CO<sub>2</sub> capturado são despendidos 76,7€ (De Lena *et al.*, 2019). O custo do adsorvente para capturar o CO<sub>2</sub> tem um preço de 33,99 € por tonelada (Mantripragada & Rubin, 2014). Os custos foram uniformizados para os valores de 2024 com recurso ao CEPCI.

Os custos associados à produção de clínquer com o sistema de *looping* de cálcio são de 58,71 € por tonelada. Quando não existe o sistema de captura de carbono, o preço cai para aproximadamente metade, sendo que cada tonelada tem um preço de 27,60 €. Outros custos associados passam pelos respetivos custos de manutenção, mão de obra, combustível, eletricidade, entre outros. Tendo em conta todos estes

fatores, o preço por tonelada de clínquer é de 83,11 e 61,12 € por tonelada de cimento, sendo estes os valores quando não existe captura de carbono. Quando existe o looping de cálcio estes valores aumentam, sendo que uma tonelada de clínquer irá custar 144,36 € e uma tonelada de cimento 106,14€ (De Lena *et al.*, 2019). Os custos foram uniformizados para os valores de 2024 com recurso ao CEPCI.

### 3.5 Discussão Sobre a Indústria Cimenteira

A descarbonização da indústria cimenteira é um processo complexo, sendo que é possível dividir as principais fontes de emissões de CO<sub>2</sub> em dois, sendo estes a utilização de combustível para produzir clínquer que representa aproximadamente 30 a 40% das emissões. Os restantes 50 a 60% podem ser atribuídos à produção de clínquer. Ambos estes processos são emissões diretas de carbono para a atmosfera e representam 90% de todas as emissões de carbono provenientes da indústria (Khaiyum *et al.*, 2023). Assim, os métodos para a mitigação das emissões carbónicas da indústria têm tido como enfoque a atuação nestes dois processos, recorrendo a combustíveis alternativos para reduzir as emissões provenientes da queima de combustíveis e a substituição do material utilizado na produção de clínquer.

A indústria do cimento possui alguns obstáculos que dificultam a sua descarbonização. Sendo o principal obstáculo a descarbonização do processo de formação de clínquer. A produção de clínquer utiliza calcário (CaCO<sub>3</sub>) que é calcinado e que é transformada em óxido de cálcio (CaO). Esta reação química é responsável pela emissão de 520 kg de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de clínquer produzido (Hasanbeigi & Springer, 2019).

Para mitigar as emissões provenientes deste procedimento é necessário alterar o material utilizado na produção de clínquer (Wang *et al.*, 2023). Contudo, não existe nenhum material disponível que possa levar à eliminação das emissões de CO<sub>2</sub> neste processo. De forma a eliminar as emissões, seria necessário periclase proveniente de silicatos de magnésio, o problema é a escassez de magnésio que não permite a sua utilização para a produção de clínquer (Barbhuiya *et al.*, 2024; IEA and WBCSD, 2018).

Mesmo não sendo possível eliminar todas as emissões provenientes, é possível reduzir as mesmas com alguns materiais alternativos. A argila calcinada é o principal tipo de material que poderá reduzir a utilização do clínquer convencional. Os cimentos que utilizam argila calcinada são vulgarmente conhecidos com cimentos LC3, na sua constituição estes têm 30% de argila calcinada e 15% de calcário, reduzindo assim a constituição do clínquer para 50% (Swiss Agency for Development and Cooperation, 2022), como se encontra representado na Figura 3.4.

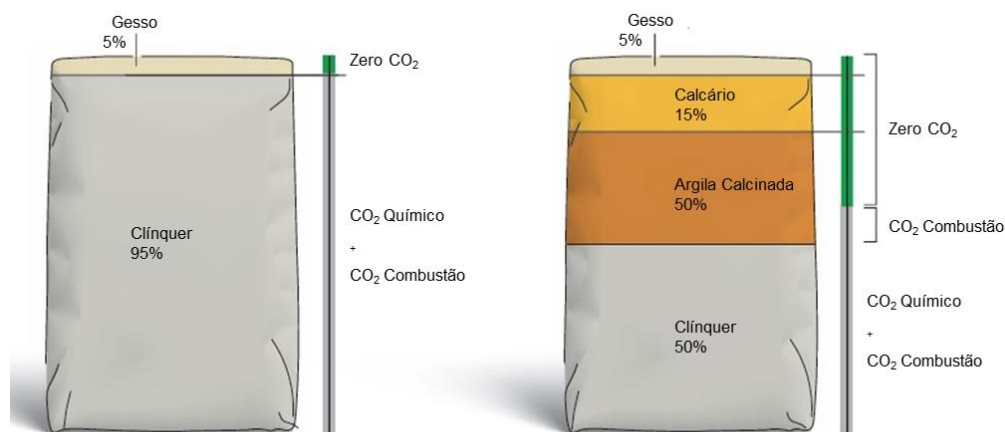


Figura 3.4 - Constituição do cimento comum e do cimento a base de argila calcinada (Swiss Agency for Development and Cooperation, 2022).

A produção do Cimento LC3 representa uma redução nas emissões carbônicas que poderá variar entre os 30 e 40%. A produção deste tipo de cimento também tem menores custos, visto que a argila é um material mais barato e tem uma menor exigência energética (Reddy & Reddy, 2021; Swiss Agency for Development and Cooperation, 2022).

Os cimentos LC3 também são os principais candidatos para a redução da utilização de clínquer convencional devido às suas características, que se assemelham muito com o cimento convencional, na questão da sua resistência e durabilidade. Do ponto de vista ambiental ainda é possível utilizar subprodutos provenientes da indústria para produzir cimento, utilizando um resíduo, nomeadamente a argila calcinada (Barbhuiya *et al.*, 2023).

As principais problemáticas que surgem com o cimento LC3 é a disponibilidade de argila com as qualidades necessárias para a sua produção. Apesar da argila e calcário serem matérias-primas que existem em elevada abundância, nem toda a argila possui a qualidade necessária para produzir cimento com a qualidade desejada. Por se tratar de um processo relativamente recente é necessário prosseguir com a otimização da standerização do processo de forma a aumentar a escala da produção do mesmo (Barbhuiya *et al.*, 2023).

A produção de cimento LC3, como já mencionado, dependendo do seu processo pode custar a entre 67,95 a 73,98 € a produzir por cada tonelada, sendo que o cimento comum tem um custo de produção de 86,75 €. Estes valores ao longo dos anos podem tornar-se significativos, sendo um fator que pode incentivar para uma maior produção, substituição e aceitação deste cimento (Cancio *et al.*, 2017). Os custos foram uniformizados para os valores de 2024 com recurso ao CEPCI.

Os cimentos à base de belite que têm a capacidade para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e combustível devido as suas características, nomeadamente composição

química. Contudo, as suas características diferenciam-se muito aos cimentos convencionais, como uma menor reatividade com a água, o que leva a que estes cimentos apresentem uma menor resistência inicial, não atingindo os requisitos necessários. A belite apresenta uma maior dureza o que leva a um maior consumo energético no seu processo de moagem, aproximadamente 5% a mais em comparação com o processo comum. Para além deste fator, a sua produção exige uma velocidade de arrefecimento superior em comparação ao clínquer convencional, o que leva a um maior consumo energético para garantir assim este arrefecimento (Cuesta *et al.*, 2021; IEA and WBCSD, 2018).

Devido às dificuldades associadas com a produção e utilização de cimentos a base de belite e a sua baixa redução de CO<sub>2</sub>, aproximadamente 6% (IEA and WBCSD, 2018), os cimentos de belite não são a melhor alternativa para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>. Contudo, devido às suas características, nomeadamente à sua baixa reação exotérmica com a água, este cimento pode ser utilizado para a construção de barragens, com o intuito de prevenir a formação de fissuras térmicas (IEA and WBCSD, 2018).

Os cimentos que utilizam ligantes ativados de alcali visam implementar uma economia circular utilizando assim escória e cinza volante para produzir cimento. A capacidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> destes cimentos podem variar dependendo das diferentes misturas utilizadas na sua produção. Estes cimentos podem ser uma alternativa a longo prazo, sendo que vários estudos são levados a cabo para otimizar a sua produção e as suas propriedades a longo prazo (Barbhuiya *et al.*, 2024; IEA and WBCSD, 2018).

Por não existir nenhum processo de produção de clínquer que não emita CO<sub>2</sub> para a atmosfera, é necessário proceder à captura de CO<sub>2</sub>. De todos os métodos disponíveis para a captura de CO<sub>2</sub>, o que mais se adequa a esta indústria é o looping de cálcio. O *looping* de cálcio é o processo mais vantajoso devido à sua possibilidade de ser facilmente integrado em cimenteiras e após o adsorvente, CaO, ter perdido a sua capacidade de capturar dióxido de carbono este pode ser reintegrado no processo de produção de cimento, sendo assim reutilizado (Arias *et al.*, 2017; Ge *et al.*, 2022).

A utilização deste método de captura tem uma eficácia de pelo menos 95% de captura de todo o CO<sub>2</sub>, no contexto de uma indústria cimenteira (Hornberger *et al.*, 2017). Estes valores são superiores a qualquer outro tipo de método de captura de CO<sub>2</sub>, sendo assim a alternativa mais viável numa cimenteira.

As taxas sobre as emissões de carbono são um dos principais incentivos para que as indústrias adotem métodos para mitigar e eliminar as emissões de carbono. Quando o valor a pagar pela taxa de emissões é superior ao preço de implementação das medidas necessárias torna-se necessário realizar alterações no método produtivo. Assim, é possível compreender que quando as taxas de emissões de carbono

ultrapassarem o custo de armazenamento de CO<sub>2</sub>, o *Looping* de cálcio torna-se uma alternativa apelativa do ponto de vista financeiro. Logo, quando as taxas de emissões de carbono forem superiores 76,7 € torna-se apelativo a médio e longo prazo a adoção deste método de captura de carbono (De Lena *et al.*, 2019).

Existem também tecnologias emergentes que visam melhorar o funcionamento e a eficiência do processo de captura de carbono. Uma das propostas passa por utilizar energia solar para fornecer energia ao calcinador que é responsável pela quebra do CaCO<sub>3</sub> em CaO e CO<sub>2</sub>. Ao utilizar uma fonte energia renovável, energia solar, pode reduzir os consumos adicionais relacionados com o uso do calcinador. Contudo, existem alguns entraves no que toca a utilização destes métodos, a principal passa pela área necessária para a instalação de helióstatos. Numa cimenteira em Itália que tem como capacidade de produzir 118 toneladas de clínquer por hora iria necessitar de 0,83 a 0,94 Km<sup>2</sup>. Outros problemas associados passam pela maturidade tecnológica de outros componentes necessários nestes procedimentos (Ferrario *et al.*, 2023).

Ao contrário da produção de clínquer no processo da queima de combustível é possível eliminar as emissões de CO<sub>2</sub>. Esta eliminação torna-se possível com a utilização de hidrogénio. No entanto, os problemas inerentes a utilização de hidrogénio ainda são muitos, como o seu preço, a sua produção, o seu transporte e armazenamento. Algumas formas de mitigar estes problemas passam por produzir o hidrogénio *in situ* de forma a reduzir as perdas associadas a todo o processo de transporte.

Para além da utilização de hidrogénio que ainda não é uma alternativa que seja tecnologicamente madura. Existem assim outros combustíveis que são utilizados na produção de cimento por motivos que passam por custos e pela mitigação de emissões de CO<sub>2</sub>. Os principais resíduos alternativos utilizados na produção de cimento são resíduos e biomassa (Kukreja *et al.*, 2023)

A utilização de combustíveis alternativos é também vista como uma forma de tratamento de resíduos (Fennell *et al.*, 2021; Marmier, 2023). Para além disto existem resíduos que são gerados em uma grande quantidade e de forma a mitigar estes resíduos é proposta a sua utilização como um combustível alternativo. Alguns destes resíduos são pneus, pás de aerogeradores e resíduos triturados da indústria automotiva (Rivera Sasso *et al.*, 2024; Vasiliu *et al.*, 2023)

Para a utilização de resíduos, alguns resíduos que se apresentam como boas alternativas ao carvão são o plásticos e as mangueiras industriais, devido ao seu elevado poder calorífico, respetivamente 29 e 34 MJ/kg e uma menor emissão de carbono por Megajoule produzido em comparação ao carvão (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Os principais problemas que surgem com alguns resíduos são os seus elevados níveis de cloro, noutros casos os elevados níveis de metais pesados. De forma a contornar estes problemas é necessário proceder a mistura destes resíduos com outros, de forma a garantir que estes valor encontram-se abaixo dos valores limites (Rivera Sasso *et al.*, 2024).

A utilização de biomassa foca-se em utilizar resíduos de biomassa, contudo existem dois problemas relacionados com esta prática, sendo ela o volume que a biomassa ocupa e a respetiva baixa densidade energética. Levando a necessidade de proceder a tratamentos da biomassa de forma a garantir a sua viabilidade (International Finance Corporation, 2017)

Como já mencionado, a maneira mais adequada de abordar a utilização de combustíveis alternativos passa por uma mistura eficiente de forma a garantir que as características de cada resíduo sejam complementadas, de forma a garantir que a mistura tenha as características necessárias para que seja utilizada. Uma mistura eficiente tem a capacidade de reduzir as emissões de carbono, provenientes da queima do combustível em 3 vezes (Favier *et al.*, 2018; Rivera Sasso *et al.*, 2024).

Com o objetivo de utilizar o CO<sub>2</sub> de capturado, a indústria cimenteira demonstra um potencial para utilizar o carbono capturado. O processo em questão utiliza o CO<sub>2</sub> proveniente dos gases de combustão e incorpora os mesmos no cimento, onde o mesmo. Impedindo que o CO<sub>2</sub> seja emitido para a atmosfera. Estas tecnologias são muito promissoras e necessitam de mais estudos de forma a serem utilizados em larga escala, realizando assim de forma eficiente de um ponto de vista económico a redução das emissões carbónicas (Barbhuiya *et al.*, 2024).

## 4 Conclusão

Com este trabalho foi possível apurar as principais medidas disponíveis para as duas indústrias que mais CO<sub>2</sub> emitem, nomeadamente a indústria responsável pela produção de aço e a de cimento. Ambas as indústrias possuem desafios no que toca à sua descarbonização, que dificultam a mesma.

Destas, a indústria do aço é a que se encontra mais próxima de uma total descarbonização, sendo que já estão a ser projetados fornos que funcionam unicamente a hidrogénio de forma a eliminar as emissões no que toca à queima de combustível e na respetiva reação de redução dos minérios de aço. O principal obstáculo para realizar esta descarbonização na sua totalidade é a disponibilidade e o preço do hidrogénio, este será viável quando o valor deste combustível atingir um custo que permita a sua utilização em larga escala. Para que isto seja possível é fulcral taxar as emissões de carbono de modo que a utilização de hidrogénio seja mais vantajosa de um ponto de vista económico.

A indústria cimenteira para proceder a sua descarbonização, também tem a possibilidade de adotar o hidrogénio como principal combustível, abandonando assim o carvão ou outros combustíveis fósseis. Contudo, contrariamente à indústria do aço, a utilização de hidrogénio não garante a total descarbonização da indústria cimenteira, sendo que o principal problema passa por descarbonizar a produção de clínquer. Atualmente não existe clínquer que não emita CO<sub>2</sub> na sua produção, sendo que uma das soluções para mitigar estas emissões passam por reduzir o rácio de clínquer no cimento. As principais alternativas que existem são os cimentos de argila calcinada, que são uma alternativa viável de um ponto de vista de produção e de qualidade do produto final.

Assim ao não ser possível eliminar as emissões torna-se necessário garantir a captura do CO<sub>2</sub> proveniente destas indústrias, impedindo que o mesmo seja libertado na atmosfera. Ambas as indústrias recorrem a estes processos com as suas respetivas diferenças. No que toca à produção de aço, o método de captura mais adequado é a captura do CO<sub>2</sub> após a sua combustão com recurso a aminas. Na

indústria cimenteira, devido à capacidade de integrar de forma mais simples o processo de *Looping* de cálcio e assim ser mais atrativo, também é possível reutilizar o Óxido de Cálcio. Quando o adsorvente decai ao ponto de não conseguir mais capturar CO<sub>2</sub>, o CaCO<sub>3</sub> obtido neste processo pode ser utilizado para produzir clínquer, sendo assim um processo cíclico. Contudo, existe a necessidade de armazenar e transportar o CO<sub>2</sub> capturado, o que envolve custos, podendo estes variar conforme as distâncias e meios de transporte. O CO<sub>2</sub> transportado poderá no fim ser incorporado no cimento, o que irá assim garantir que o mesmo não é libertado para a atmosfera. Estes processos ainda necessitam de ser estudados para aumentar a sua escala de aplicação. No entanto, estes apresentam-se como uma alternativa promissora.

Devido ao hidrogénio ainda não ser uma alternativa viável, visto que a sua disponibilidade e o seu custo serem fatores impeditivos para a sua adoção imediata, é importante encontrar alternativas a curto prazo para substituir o carvão em ambas as indústrias. As abordagens nas duas indústrias são diferentes. Na indústria de aço a queima de combustível tem como objetivo fornecer energia na forma de calor e produzir o agente redutor que é necessário para a redução do minério de aço. Por outro lado, a indústria do cimento é vista como um fluxo de tratamento de resíduos, para onde podem ser encaminhados resíduos que de outra maneira teriam de passar por um sistema de tratamento e disposição que envolve custos. Um exemplo é a biomassa, ambas as indústrias podem fazer uso destas, contudo enquanto as cimenteiras têm como principal objetivo utilizar resíduos de biomassa a indústria do aço já necessita de árvores com características específicas para a queima e mesmo assim não pode ser realizada somente com biomassa devido a quantidade insuficiente de agente redutor que estes geram. Como uma medida a curto prazo, de forma a eliminar a utilização de carvão, pode ser utilizado gás natural que reduzirá as emissões de CO<sub>2</sub>, contudo, este é um combustível fóssil que só deve ser utilizado como uma medida transitória.

A indústria cimenteira, por outro lado, face a estas dificuldades provenientes da aplicação de hidrogénio e tendo em conta que a mesma necessitará de realizar a captura de carbono devido à produção de clínquer, assim, optar pela utilização de hidrogénio não é a alternativa mais adequada neste contexto. Ao realizar a captura de carbono para o clínquer, será melhor de um ponto de vista financeiro recorrer a resíduos como combustível, sendo que as emissões de CO<sub>2</sub> geradas por esta combustão também serão capturadas. As principais vantagens da utilização de resíduos face ao Hidrogénio Verde passam pelos custos associados ao mesmo e pela eliminação de resíduos indesejados que de outra forma não teriam um encaminhamento e tratamento adequado. Para além de ser uma alternativa muito

mais barata, permite reduzir as emissões de carbono até três vezes e eliminar resíduos indesejáveis.

Um dos principais problemas associados à descarbonização nestas indústrias passa pelos custos associados à construção e instalação dos equipamentos necessários para os processos descritos anteriormente. No caso da indústria de cimento, a instalação de um sistema de captura de carbono tem um processo de 287,8 milhões de euros e se for contruída uma cimenteira de raiz é necessário investir 554,4 milhões de euros. No caso da indústria do Aço a instalação de um forno que opere a hidrogénio pode ter um custo de 590 milhões de euros, juntamente com um forno de arco elétrico que custa 468 milhões de euros, perfazendo um valor total de 1058 milhões de euros. No caso da instalação de um eletrolisador, para reduzir os custos associados ao transporte de hidrogénio, este irá custar 320 milhões de euros. Estes valores são muito elevados e de uma perspetiva somente financeira não são aliciantes, visto que para além do custo de instalação ainda existem custos associados a estas operações, como o adsorvente no caso do cimento e no caso da indústria do aço o hidrogénio, que é um combustível muito mais caro que qualquer combustível fóssil. Tendo em conta estes fatores é essencial aumentar as taxas que devem ser pagas pela emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, motivando assim a adoção de alternativas que não emitam carbono, só assim é possível descarbonizar as indústrias de elevado consumo energético.

As principais conclusões que são possíveis retirar deste trabalho são que o futuro da indústria do aço deverá passar pela implementação de hidrogénio e que devem ser feitos esforços para o tornar mais barato, aprimorando as tecnologias para a sua produção e através da implementação de taxas que tornem o hidrogénio mais apelativo no mercado. Da mesma maneira que devem ser feitos esforços para encontrar alternativas mais sustentáveis ao clínquer na indústria cimenteira, sendo este o principal entrave na sua total descarbonização.



## **5 Perspetiva para Trabalhos Futuros**

Os trabalhos futuros que abordem a descarbonização das indústrias do aço e do cimento, podem utilizar este trabalho para proceder à simulação dos cenários descritos no mesmo, testando assim os métodos propostos para mitigar as emissões de carbono.

É importante em estudos futuros analisar as taxas de carbono e compreender os valores que estas devem ter, para que os processos propostos para descarbonizar as indústrias se torne mais apelativos do ponto de vista económico.

Por fim, investigar alternativas ao clínquer é importante para que seja possível alterar o paradigma atual da indústria cimenteira e criar mais oportunidades no que toca à descarbonização na produção de cimento.



## Referências bibliográficas

- Afandi, N., Satgunam, M., Mahalingam, S., Manap, A., Nagi, F., Liu, W., Johan, R. Bin, Turan, A., Wei-Yee Tan, A., & Yunus, S. (2024). Review on the modifications of natural and industrial waste CaO based sorbent of calcium looping with enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity. *Heliyon*, 10(5), e27119. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27119>
- Agius, M. W. (2024). *Iridium workaround could speed up green hydrogen industry*. Cosmos. <https://cosmosmagazine.com/technology/materials/iridium-workaround-could-speed-up-green-hydrogen-industry/>
- Ahmed, K., & Stern, D. I. (2023). China's carbon emissions trend after the pandemic. *Environmental Challenges*, 13(August), 100787. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100787>
- Al Baroudi, H., Awoyomi, A., Patchigolla, K., Jonnalagadda, K., & Anthony, E. J. (2021). A review of large-scale CO<sub>2</sub> shipping and marine emissions management for carbon capture, utilisation and storage. *Applied Energy*, 287(January), 116510. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116510>
- Andersson, J. (2022). *Doctoral Thesis in Chemical Engineering Non-geological hydrogen storage for fossil-free steelmaking* (Issue March).
- Arias, B., Alonso, M., & Abanades, C. (2017). CO<sub>2</sub> Capture by Calcium Looping at Relevant Conditions for Cement Plants: Experimental Testing in a 30 kWth Pilot Plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(10), 2634–2640. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04617>
- Barbhuiya, S., Bhusan Das, B., & Adak, D. (2024). Roadmap to a net-zero carbon cement sector: Strategies, innovations and policy imperatives. *Journal of Environmental Management*, 359(February), 121052. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121052>
- Barbhuiya, S., Kanavaris, F., Das, B. B., & Idrees, M. (2024). Decarbonising cement

- and concrete production: Strategies, challenges and pathways for sustainable development. *Journal of Building Engineering*, 86(September 2023), 108861. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.108861>
- Barbhuiya, S., Nepal, J., & Das, B. B. (2023). Properties, compatibility, environmental benefits and future directions of limestone calcined clay cement (LC3) concrete: A review. *Journal of Building Engineering*, 79(September), 107794. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107794>
- Berkeley, L. (2007). *World Best Practice Energy Intensity Values for Selected Industrial Sectors*.
- Bhaskar, A., Assadi, M., & Somehsaraei, H. N. (2020). Decarbonization of the iron and steel industry with direct reduction of iron ore with green hydrogen. *Energies*, 13(3), 1–23. <https://doi.org/10.3390/en13030758>
- Birat, J. P. (2010). *Global Technology Roadmap for CCS in Industry Steel Sectoral Report*. 65. <http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/15671/global-technology-roadmap-ccs-industry-steel-sectoral-report.pdf>
- Cameron, I., Sukhram, M., Lefebvre, K., & Davenport, W. (2019). Blast furnace ironmaking: Analysis, control, and optimization. In *Blast Furnace Ironmaking: Analysis, Control, and Optimization*. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00007-1>
- Cancio, Y., Heierli, U., Favier, A. R., Machado, R. S., Scrivener, K. L., Fernando, J., Hernández, M., & Habert, G. (2017). Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. *Development Engineering Journal*, 2(June), 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>
- Castellani, B. (2023). Potential Pathway for Reliable Long-Term CO<sub>2</sub> Storage as Clathrate Hydrates in Marine Environments. *Energies*, 16(6), 2856. <https://doi.org/10.3390/en16062856>
- Cimpor. (n.d.). *Processo de Produção de Cimento*. Retrieved July 9, 2024, from <https://www.cimpor.com/documents/20124/373571/PROCESSO+PRODUTIVO+D+E+CIMENTO+LEGENDADO.pdf/d28e9029-75db-8247-87bc-30cd299f6202?t=1645022206442>
- Cuesta, A., Ayuela, A., & Aranda, M. A. G. (2021). Belite cements and their activation. *Cement and Concrete Research*, 140(December 2019), 106319. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106319>
- David, A. (2014). Adopting the Use of Cypress As a Woody Biomass of Choice in Cameroon Based on an Analytic Determination of the Net Calorific Value (Ncv). *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5(August), 15–24. [www.eaas-journal.org](http://www.eaas-journal.org)
- De Lena, E., Spinelli, M., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Campanari, S., Consonni, S.,

- Cinti, G., & Romano, M. C. (2019). Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO<sub>2</sub> emission cement plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82(October 2018), 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.01.005>
- Ding, H., Zheng, H., Liang, X., & Ren, L. (2020). Getting ready for carbon capture and storage in the iron and steel sector in China: Assessing the value of capture readiness. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118953. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118953>
- Elzahaby, A., & Austrian Energy Agency. (2014). *Industrial Energy Efficiency Benchmarking Report for Iron and Steel Sector*. 81.
- Erans, M., Manovic, V., & Anthony, E. J. (2016). Calcium looping sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 180, 722–742. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>
- EUROFER. (2020). *Overview of the steel production process*. The European Steel Association. <https://www.eurofer.eu/about-steel/learn-about-steel/what-is-steel-and-how-is-steel-made>
- Favier, A., De Wolf, C., Scrivener, K., & Habert, G. (2018). A sustainable future for the European Cement and Concrete Industry Technology assessment for full decarbonisation of the industry by 2050. *BRISK Binary Robust Invariant Scalable Keypoints*, 12–19. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010025751>
- Fennell, P. S., Davis, S. J., & Mohammed, A. (2021). Decarbonizing cement production. *Joule*, 5(6), 1305–1311. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.04.011>
- Ferrario, D., Stendardo, S., Verda, V., & Lanzini, A. (2023). Solar-driven calcium looping system for carbon capture in cement plants: Process modelling and energy analysis. *Journal of Cleaner Production*, 394(October 2022), 136367. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136367>
- Ge, Z., Dou, B., Wang, L., Ding, Y., Chen, H., & Xuan, Y. (2022). Calcium-looping based energy conversion and storage for carbon neutrality –the way forward. *Carbon Neutrality*, 1(1), 1–32. <https://doi.org/10.1007/s43979-022-00034-4>
- Haaf, M., Ohlemüller, P., Ströhle, J., & Epple, B. (2020). *Techno-economic assessment of alternative fuels in second-generation carbon capture and storage processes*. Content courtesy of Springer Nature , terms of use apply . Rights reserved . Content courtesy of Springer Nature , terms of use apply . Rights reserv. 149–164.
- Hans Bodo Lungen, & Peter Schmöle. (2022). History, developments and processes of direct reduction of iron ores. *The 8th European Coke and Ironmaking Congress and the 9th International Conference on Science and Technology of Ironmaking, September*, 1–8.
- Hasanbeigi, A., & Springer, C. (2019). Deep Decarbonization Roadmap for the Cement and Concrete Industries in California. *Global Efficiency Intelligence*, September,

- Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E. A., Fuss, S., Mac Dowell, N., Minx, J. C., Smith, P., & Williams, C. K. (2019). The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal. *Nature*, *575*(7781), 87–97. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>
- Hewlett, P. C. (1988). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*.
- Higman, C., & Burgt, M. van der. (2003). Gasification. In Elsevier Science (Ed.), *Elsevier Science* (pp. 1–9). Elsevier Science.
- Hoffmann, C., Hoey, M. Van, & Zeumer, B. (2020). *Decarbonization challenge for steel: Hydrogen as a solution in Europe*. McKinsey & Company.
- Hornberger, M., Spörl, R., & Scheffknecht, G. (2017). Calcium Looping for CO<sub>2</sub> Capture in Cement Plants - Pilot Scale Test. *Energy Procedia*, *114*(November 2016), 6171–6174. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1754>
- Hren, R., Vujanovi, A., Fan, Y. Van, Klemeš, J. J., Krajnc, D., & Čuček, L. (2023). *Hydrogen production , storage and transport for renewable energy and chemicals : An environmental footprint assessment cek.* *173*(October 2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113113>
- Hydrogen Insight. (2023). 'Green hydrogen will cost \$2/kg by 2030 — but only from producers with dedicated renewables supply': DNV. Hydrogen Insight. <https://www.hydrogeninsight.com/production/-green-hydrogen-will-cost-2-kg-by-2030-but-only-from-producers-with-dedicated-renewables-supply-dnv/2-1-1533957>
- IEA. (2020). Iron and Steel Technology Roadmap. *Iron and Steel Technology Roadmap*. <https://doi.org/10.1787/3dcc2a1b-en>
- IEA. (2022). *China*. International Energy Agency. <https://www.iea.org/countries/china/emissions>
- IEA. (2023a). *Carbon Capture, Utilisation and Storage*. <https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage>
- IEA. (2023b). *Steel*. <https://www.iea.org/energy-system/industry/steel>
- IEA. (2024). *CCUS Projects Explorer*. International Energy Agency. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/ccus-projects-explorer>
- IEA and WBCSD. (2018). Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry. *International Energy Agency*, 66.
- Ige, O. E., Von Kallon, D. V., & Desai, D. (2024). Carbon emissions mitigation methods for cement industry using a systems dynamics model. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *26*(3), 579–597. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02683-0>
- Industries, T. E., Commission, E., Deal, E. G., & Deal, E. G. (2022). *Investment Support for Ecosystems Energy Intensive Industries*.

- International Finance Corporation. (2017). Increasing the Use of Alternative Fuels at Cement Plants. *International Finance Corporation*. <https://doi.org/10.1596/28134>
- International Renewable Energy Agency. (2021). Making the breakthrough: Green hydrogen policies and technology costs. In *International Renewable Energy Agency*. [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Nov/IRENA\\_Green\\_Hydrogen\\_breakthrough\\_2021.pdf?la=en&hash=40FA5B8AD7AB1666EECBDE30EF458C45EE5A0AA6](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Nov/IRENA_Green_Hydrogen_breakthrough_2021.pdf?la=en&hash=40FA5B8AD7AB1666EECBDE30EF458C45EE5A0AA6)
- IOGP. (2020). Global CCUS projects. *International Association of Oil and Gas Producers*, [www.iogp.org/bookstore/product/map-of-global-ccs-p](http://www.iogp.org/bookstore/product/map-of-global-ccs-p). <https://www.iogp.org/bookstore/product/map-of-global-ccs-projects/>
- IPCC. (2022a). Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change - Full Report. In *Cambridge University Press* (Issue 1).
- IPCC. (2022b). Synthesis Report of the Sixth Assessment Report. *IPCC Working Groups I & II*, [https://www\(2\),](https://www(2),) 2–5. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0679&from=PT%0Ahttp://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52012PC0011:pt:NOT>
- IPCC a. (2014). Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers. *Ipcc*, 31.
- Jeffrey, B., Peace, J., Ahmad, G. M., & Munson, R. (2019). *CARBON UTILIZATION — A VITAL AND EFFECTIVE PATHWAY*.
- Juangsa, F. B., Cezeliano, A. S., Darmanto, P. S., & Aziz, M. (2022). Thermodynamic analysis of hydrogen utilization as alternative fuel in cement production. *South African Journal of Chemical Engineering*, 42(October 2021), 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.07.003>
- Kantorek, M., Jesionek, K., Polesek-Karczewska, S., Ziółkowski, P., Stajnke, M., & Badur, J. (2021). Thermal utilization of meat-and-bone meal using the rotary kiln pyrolyzer and the fluidized bed boiler – The performance of pilot-scale installation. *Renewable Energy*, 164, 1447–1456. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.124>
- Khaiyum, M. Z., Sarker, S., & Kabir, G. (2023). Evaluation of Carbon Emission Factors in the Cement Industry: An Emerging Economy Context. *Sustainability (Switzerland)*, 15(21). <https://doi.org/10.3390/su152115407>
- Kheirininik, M., Ahmed, S., & Rahmanian, N. (2021). Comparative Techno-Economic Analysis of Carbon Capture Combustion Operations. *Sustainability*.
- Kim, J., Sovacool, B. K., Bazilian, M., Griffiths, S., Lee, J., Yang, M., & Lee, J. (2022). Decarbonizing the iron and steel industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options. *Energy Research and Social Science*, 89(January), 102565. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102565>

- Kimura, S., Shintchi, K., C., & U., Saimura, A. (2022). A Model Case Study: CCUS Cost Estimation. *Study on the Potential for Promoting Carbon Dioxide Capture, Utilisation, and Storage (CCUS) in ASEAN Countries, II(25)*, 7–22.
- Komatina, M., & Gudenau, H.-W. (2004). *Sticking Problem During Direct Reduction of Fine Iron Ore in the Fluidized Bed*.
- Kothandaraman, A. (2010). *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*. Massachusetts Institute of Technology.
- Kukreja, K., Kumar Soni, M., Mohapatra, B., & Panda, D. K. (2023). Impact assessment of alternative fuels on production Cost, plant operation and Environment- case study of Indian cement industry. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 57(May), 103300. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103300>
- Ling, J., Yang, H., Tian, G., Cheng, J., Wang, X., & Yu, X. (2024). Direct reduction of iron to facilitate net zero emissions in the steel industry : A review of research progress at different scales. *Journal of Cleaner Production*, 441(January), 140933. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140933>
- Liu, W., Wan, Y., Xiong, Y., & Gao, P. (2022). Green hydrogen standard in China: Standard and evaluation of low-carbon hydrogen, clean hydrogen, and renewable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(58), 24584–24591. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.193>
- Lockwood, T. (2023). *Mapping the cost of carbon capture and storage in Europe*. Clean Air Task Force. <https://www.catf.us/2023/02/mapping-cost-carbon-capture-storage-europe/>
- Lundmark, R., Wetterlund, E., & Olofsson, E. (2024). Biomass and Bioenergy On the green transformation of the iron and steel industry : Market and competition aspects of hydrogen and biomass options. *Biomass and Bioenergy*, 182(February), 107100. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107100>
- Majewski, P., Salehi, F., & Xing, K. (2023). Green hydrogen. *AIMS Energy*, 11(5), 878–895. <https://doi.org/10.3934/ENERGY.2023042>
- Mandova, H., Gale, W. F., Williams, A., Heyes, A. L., Hodgson, P., & Miah, K. H. (2018). Global assessment of biomass suitability for ironmaking – Opportunities for co-location of sustainable biomass , iron and steel production and supportive policies. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 27(May 2017), 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2018.03.001>
- Mantripragada, H. C., & Rubin, E. S. (2014). Calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capture: Performance, cost and feasibility analysis. *Energy Procedia*, 63, 2199–2206. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.239>
- Marmier, A. (2023). Decarbonisation options for the Cement Industry. In *Publications Office of the European Union* (Issue EUR 31378 EN).

<https://doi.org/10.2760/174037>

- Metz, B., Davidson, O., Conick, H. de, Loos, M., Meyer, L., & Intergovernmental Panel on Climate Change. (2005). Carbon dioxide capture and storage. In *Cambridge University Press*. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2021.10.005>
- Mishra, P. R., Verma, A. K., Jain, A., Mathuria, P., & Bhakar, R. (2022). Carbon Capture Utilization and Storage: Pathways for India. *2022 22nd National Power Systems Conference, NPSC 2022*, 797–802. <https://doi.org/10.1109/NPSC57038.2022.10069425>
- Navarrete, A., & Zhou, Y. (2024). *The price of green hydrogen: How and why we estimate future production costs*. The International Council on Clean Transportation. <https://theicct.org/the-price-of-green-hydrogen-estimate-future-production-costs-may24/>
- Nehdi, M. L., Marani, A., & Zhang, L. (2024). Is net-zero feasible: Systematic review of cement and concrete decarbonization technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 191(November 2023), 114169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114169>
- Nemitallah, M. A., Habib, M. A., Badr, H. M., Said, S. A., Jamal, A., Ben-Mansour, R., Mokheimer, E. M. A., & Mezghani, K. (2017). Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends. *International Journal of Energy Research*, 41(12), 1670–1708. <https://doi.org/10.1002/er.3722>
- Newman, J., & Choo, B. S. (2003). *Advanced Concrete Technology* (Issue 0).
- Nilsson, A., & Verschaeve, J. (2023). Clinker Substitution in the EU Cement Sector Methodology report. *NewClimate Institute*, January. <http://newclimate.org/publications/>
- Our World in Data. (2023). *Annual CO<sub>2</sub> emissions by world region*. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/grapher/annual-co-emissions-by-region>
- Panagoda, S. S., Ranasinghe, H., Perera, V., & Sandunika, I. (2023). *Cement Manufacturing Process and Its Environmental Impact*. July.
- PARP. (2020). Conversion guidelines - Greenhouse gas emissions. *Polish Agency for Enterprise Development*, 2, 1–3. [https://www.parp.gov.pl/storage/grants/documents/105/Wytyczne-dotyczce-konwersji---emisje-gazw-cieplarnianych\\_20200225.pdf](https://www.parp.gov.pl/storage/grants/documents/105/Wytyczne-dotyczce-konwersji---emisje-gazw-cieplarnianych_20200225.pdf)
- Pérez-Vega, R., Goñi, I., Funcia, I., Gürer, N., & Radosits, F. (2022). *Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels Deliverable D7.1: Cost estimation for biomass feedstock supply*. 817841, 1–26. [https://clara-h2020.eu/wp-content/uploads/2022/05/CLARA\\_D7.1\\_Cost-estimation-for-biomass-feedstock-supply\\_v01.pdf](https://clara-h2020.eu/wp-content/uploads/2022/05/CLARA_D7.1_Cost-estimation-for-biomass-feedstock-supply_v01.pdf)
- Perrin, N., Paufigue, C., & Leclerc, M. (2014). Latest performances and improvement perspective of Oxycombustion for carbon capture on coal power plants. *Energy*

- Procedia*, 63, 524–531. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.057>
- Rahman, A., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., & Sharma, S. (2013). Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant performance: An overview. *Procedia Engineering*, 56, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.138>
- Rajca, P., Skibiński, A., Biniak-Poskart, A., & Zajemska, M. (2022). Review of Selected Determinants Affecting Use of Municipal Waste for Energy Purposes. *Energies*, 15(23). <https://doi.org/10.3390/en15239057>
- Reddy, S., & Reddy, A. K. (2021). LIME CALCINED CLAY CEMENT ( LC3 ): A Review. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 796(012037). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/796/1/012037>
- Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2024a). *Emissions by sector: where do greenhouse gases come from?* Our World in Data. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>
- Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2024b). *Greenhouse gas emissions*. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>
- Rivera Sasso, O., Carreño Gallardo, C., Soto Castillo, D. M., Ojeda Farias, O. F., Bojorquez Carrillo, M., Prieto Gomez, C., & Herrera Ramirez, J. M. (2024). Valorization of Biomass and Industrial Wastes as Alternative Fuels for Sustainable Cement Production. *Clean Technologies*, 6(2), 814–825. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol6020042>
- Sai Kishan, G., Himath Kumar, Y., Sakthivel, M., Vijayakumar, R., & Lingeshwaran, N. (2021). Life cycle assesment on tire derived fuel as alternative fuel in cement industry. *Materials Today: Proceedings*, 47, 5483–5488. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.472>
- Sakamoto, Y., & Tonooka, Y. (2000). Estimation of CO<sub>2</sub> emission for each process in the Japanese steel industry: A process analysis. *International Journal of Energy Research*, 24(7), 625–632. [https://doi.org/10.1002/1099-114X\(20000610\)24:7<625::AID-ER616>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-114X(20000610)24:7<625::AID-ER616>3.0.CO;2-R)
- Scheele, J. von. (2022). *Near- and Long-Term Options for Decarbonising Steel Production*. November.
- Schéele, J. Von. (2023). *Pathways towards full use of hydrogen as reductant and fuel*. 405.
- Scrivener, K., Dekeukelaere, A., Avet, F., & Grimmeissen, L. (2019). Financial Attractiveness of LC 3. *Swiss Agency for Development and Cooperation*.
- Smith, E., Morris, J., Kheshgi, H., Teletzke, G., Herzog, H., & Paltsev, S. (2021). The cost of CO<sub>2</sub> transport and storage in global integrated assessment modeling. *15th Greenhouse Gas Control Technologies Conference 2021, GHGT 2021*, 1–76. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3816593>
- Spreitzer, D., & Schenk, J. (2019). Reduction of Iron Oxides with Hydrogen - A Review.

- Steel Research International*, 90(10).
- Stanger, R., Wall, T., Spörl, R., Paneru, M., Grathwohl, S., Weidmann, M., Scheffknecht, G., McDonald, D., Myöhänen, K., Ritvanen, J., Rahiala, S., Hyppänen, T., Mletzko, J., Kather, A., & Santos, S. (2015). Oxyfuel combustion for CO<sub>2</sub> capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 55–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.010>
- Statista. (2024). *Average price of biomass feedstocks in the United States as of October 2023, by product*. <https://www.statista.com/statistics/856660/biomass-feedstock-prices-in-the-us-by-product/>
- Suopajärvi, H., & Fabritius, T. (2013). Towards more sustainable ironmaking-an analysis of energy wood availability in finland and the economics of charcoal production. *Sustainability (Switzerland)*, 5(3), 1188–1207. <https://doi.org/10.3390/su5031188>
- Suopajärvi, H., Umeki, K., Mousa, E., Hedayati, A., Romar, H., Kemppainen, A., Wang, C., Phounglamcheik, A., Tuomikoski, S., Norberg, N., Andefors, A., Öhman, M., Lassi, U., & Fabritius, T. (2018). Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo , future needs and comparison to other low-CO<sub>2</sub> steel production technologies. *Applied Energy*, 213(November 2017), 384–407. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.060>
- Swiss Agency for Development and Cooperation. (2022). LC3 A sustainable alternative for the cement industry. *Swiss Agency for Development and Cooperation*.
- Uchida, T., Goto, T., Yamada, T., Kiga, T., & Spero, C. (2013). Oxyfuel combustion as CO<sub>2</sub> capture technology advancing for practical use - Callide oxyfuel project. *Energy Procedia*, 37, 1471–1479. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.022>
- UNECE. (2021). *TECHNOLOGY BRIEF CARBON CAPTURE , USE AND STORAGE ( CCUS )*. UNECE.
- Vasiliu, L., Gencel, O., Damian, I., & Harja, M. (2023). Capitalization of tires waste as derived fuel for sustainable cement production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 56(January 2021), 103104. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103104>
- Vitali, M., Zuliani, C., Corvaro, F., Marchetti, B., & Tallone, F. (2022). Statistical analysis of incidents on onshore CO<sub>2</sub> pipelines based on PHMSA database. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 77(April). <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104799>
- Wang, Y., Yi, H., Tang, X., Wang, Y., An, H., & Liu, J. (2023). Historical trend and decarbonization pathway of China's cement industry: A literature review. *Science of the Total Environment*, 891(May), 164580. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164580>
- Wei, N., Liu, S., Jiao, Z., & Li, X. chun. (2022). A possible contribution of carbon

capture, geological utilization, and storage in the Chinese crude steel industry for carbon neutrality. *Journal of Cleaner Production*, 374(August), 133793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133793>

World Bank Group. (2023). State and Trends of Carbon Pricing 2023. In *State and Trends of Carbon Pricing 2023*. World Bank. <https://doi.org/10.1596/39796>

WSA. (2021). Energy use in the steel industry. *Worldsteel Association Fact Sheet*.

WSA. (2023). Steel and Raw materials. *World Steel Association*. [http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/fact-sheets/Fact-sheet\\_Raw-materials2011/document/Fact sheet\\_Raw materials2011.pdf](http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/fact-sheets/Fact-sheet_Raw-materials2011/document/Fact%20sheet_Raw%20materials2011.pdf)